

Chemical Engineering Science

Le Journal International de Génie Chimique

EDITORIAL ADVISORY BOARD

A. H. M. ANDREASON, Copenhagen
W. D. ARMSTRONG, Cambridge
J. P. BAXTER, Sydney
O. BILOUS, Gif-sur-Yvette
H. C. BLJAWAT, Calcutta
W. BLAUHUT, Leuna
P. C. CARMAN, Pretoria
T. H. CHILTON, Wilmington, Del.
J. M. COULSON, Newcastle
J. F. DAVIDSON, Cambridge
W. J. D. VAN DIJCK, The Hague
N. EPSTEIN, Vancouver
E. HVOSLEF EIDE, Oslo
G. FAUSER, Novara
N. L. FRANKLIN, Risley
H. GARDY, Toulouse
F. H. GARNER, Birmingham
U. GRIGULL, Leverkusen

A. O. HOUGEN, Madison, Wisc.
W. JOST, Göttingen
R. JOTFRAND, Brussels
H. KRAMERS, Delft
P. LE GOFF, Nancy
M. LETORT, Paris
E. MERTENS DE WILMARS, Louvain
K. PETERS, Vienna
R. L. PIGFORD, Newark, Del.
T. K. SHERWOOD, Cambridge, Mass.
K. STÄHLBERG, Helsinki
O. STELLING, Stockholm
G. TRÜMPLER, Zürich
H. I. WATERMAN, Delft
E. WICKE, Hamburg
R. H. WILHELM, Princeton, N.J.
F. J. ZUIDERWEG, Amsterdam

Editors

P. V. DANCKWERTS
(EXECUTIVE EDITOR)
Cambridge

NEAL R. AMUNDSON
Minneapolis

K. G. DENBIGH
Edinburgh

A. GUYER
Zürich

A. KLINKENBERG
The Hague

M. BOUDART
Princeton, N.J.

M. B. DONALD
Naples

C. VAN HEERDEN
Geleen, Netherlands

K. SCHOENEMANN
Darmstadt

S. G. TERJESEN
Trondheim

J. CATHALA
Toulouse

F. GIORDANI
London

W. L. DE KEYSER
Brussels

I. SORGATO
Padova

VOLUME 14, 1961

Proceedings of the
SECOND EUROPEAN SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING

Amsterdam 26, 27, 28 April 1960

Organized by

HET KONINKLIJK INSTITUUT VAN INGENIEURS
Afdeling voor Chemische Techniek
and

DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING
Sectie voor Chemische Technologie

SYMPOSIUM COMMITTEE

H. KRAMERS, Delft (Chairman)
L. J. REVALIER, Geleen

K. RIETEMA, Eindhoven
P. J. HOFTYZER, Geleen (Secretary)

J. HARDEBOL, Amsterdam (Treasurer)
W. J. R. BERKX, Geleen

PERGAMON PRESS • OXFORD • LONDON • NEW YORK • PARIS

CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE

GENIE CHIMIQUE

EDITORS

- PROF. NEAL R. AMUNDSON *University of Minnesota, Minneapolis 14, Minn.*
PROF. M. BORDART *Princeton University School of Engineering, Princeton, N.J.*
PROF. J. CATHALA *Université de Toulouse, Institut du Genie Chimique, 17 rue Ste Catherine, Toulouse*
PROF. P. V. DANCKWERTS (EXECUTIVE EDITOR) *Department of Chemical Engineering, University of Cambridge*
PROF. K. G. DENBIGH *Department of Chemical Technology, University of Edinburgh and Heriot-Watt College, Edinburgh 1.*
PROF. M. B. DONALD *Department of Chemical Engineering, University College, Gower Street, London W.C.1*
PROF. F. GIORDANI *Istituto Chimico, Università di Napoli, via Mezzocannone 4, Napoli*
PROF. DR. A. GUYER *Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Universitätsstrasse 6, Zürich*
PROF. W. L. DE KEYSER *Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, 50 Avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles*
DR. A. KLINKENBERG *N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, The Hague, Netherlands*
DR. C. VAN HEERDEN *Staatsmijnen in Limburg, Central Laboratory, Geleen, Netherlands*
PROF. DR. KARL SCHOENEMANN *Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt*
PROF. I. SORGATO *Istituto di Impianti Industriali Chimici, via Marzolo, Padova*
PROF. S. G. TERJESEN *Institutt for Kjemiteknikk, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim*

AIMS AND SCOPE

The object of the journal is to publish papers dealing with the application to chemical engineering of chemistry, physics and mathematics. Topics may range from general principles (e.g. boundary layers) to particular industrial processes (e.g. ammonia synthesis), and may include the development of new chemical processes, process design and plant design. The following are typical of the topics dealt with in the journal: fluid mechanics (including particle and droplet dynamics, bubble formation, etc.); heat and mass transfer; applied reaction kinetics, chemical thermodynamics and molecular physics; phase relationships in mixtures; process control; mechanics and statistics of mixing processes; mechanics of process equipment and machinery.

The journal is not concerned with pure science, and papers will be published only if they are considered by the Editors to be of potential industrial significance. Descriptive articles concerning existing industrial processes and plant are not appropriate to the journal. Review articles will be commissioned by the Editors as required.

The journal will in future be published monthly. It is expected that full-length papers will appear within 5 months of being accepted for publication, while shorter communications will appear in 30-60 days.

NOTES FOR CONTRIBUTORS

1. Papers and Letters to the Editor should be submitted to an editor in the author's country, or to one speaking the language in which the contribution is written.
2. Only papers which have not previously been published can be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by Chemical Engineering Science.
3. Fifty free reprints of each paper will be provided. Additional copies can be provided, and should be ordered when the corrected proofs are returned.
4. The script should be typed (preferably not a duplicated copy) in English, French or German.
5. Provided that they are clearly set up and contain all relevant information, line drawings need not be in a form suitable for direct reproduction; they will be redrawn for this purpose by the publishers where necessary. For direct reproduction, originals, not dye-line prints, should be sent. Photographic illustrations should be restricted to the minimum necessary. Each photograph should be on a separate sheet. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction in half-tone. If words or numbers appear in photographs, two copies are requested, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations and tables should be provided with descriptive legends.
6. Literature references should be numbered and listed together at the end of the manuscript, and not as footnotes. All references should include the accepted abbreviation of the title of the journal, year, volume number and page number, in that order. A list of symbols and units used should appear at the end of each paper under the heading "Notation."
7. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in a summary.
8. The technical description of experimental methods used should be given in detail only when such methods are new. To conserve space, authors are requested to mark less important parts of the paper (such as descriptions of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

Publishing Offices: Headington Hill Hall, (Oxford 64881)

Subscription per annum, including postage: (A) £21 (U.S.A. \$60) (B) for individual subscribers certifying that the journal is for their private use, £5 5s. (U.S.A.) \$15 Back numbers, £8 (\$24.00) per volume.

Copyright © 1961, Pergamon Press Ltd

Subscriptions should be sent to:

PERGAMON PRESS LTD., HEADINGTON HILL HALL, OXFORD
or PERGAMON PRESS INC., 122 EAST 57th STREET, NEW YORK 22, N.Y.

PERGAMON PRESS, LTD.

HEADINGTON HILL HALL, OXFORD

122 EAST 57th STREET, NEW YORK 22, N.Y.

VOL.
14
1961

CONTENTS

SESSION A

INTRODUCTORY PAPERS

Chairman : Prof. Ir. H. KRAMERS

Secretary : P. J. HOFTYZER

	PAGE
Opening Address	1
A1. K. RIETEMA : The role of Chemical Reaction Engineering in process research and scaling up	3
A2. L. KÜCHLER : Methoden der Mikro- und Makrokinetik für die Erhöhung der Ausbeute	11
Addition by Dr. HORN	20
Discussion	22

SESSION B

SELECTIVITY AND OPTIMIZATION (1)

Chairman : Prof. Dr. E. WICKE

Secretary : Dr. Ir. D. VAN ZOONEN

B1. K. G. DENBIGH : Instantaneous and overall reaction yields	25
Discussion	36
B2. K. SCHOENEMANN : Die konsequente Anwendung der chemischen Reaktionskinetik auf die Entwicklung eines neuen Verfahrens mit komplexem Reaktionsmechanismus	39
Discussion	56
B3. H. A. G. CHERMIN and D. W. VAN KREVELEN : Selectivity in consecutive reactions	58
Discussion	72

SESSION C

SELECTIVITY AND OPTIMIZATION (2)

Chairman : Prof. Dr. E. WICKE

Secretary : Dr. Ir. D. VAN ZOONEN

C1. F. HORN : Optimale Temperatur- und Konzentrationsverläufe	77
Discussion	89
C2. J. G. VAN DE VUSSE and H. VOETTER : Optimum pressure and concentration gradients in tubular reactors	90
Discussion	99
Discussion of papers dealing with optimization	101

SESSION D

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN GAS AND LIQUID (1)

Chairman : Prof. I. SORGATO

Secretary : Ir. K. R. WESTERTERP

D1. S. P. S. ANDREW and D. HANSON : The dynamics of nitrous gas absorption	105
Discussion	114
D2. H. KRAMERS, M. P. P. BLIND and E. SNOECK : Absorption of nitrogen tetroxide by water jets	115
Discussion	124
D3. M. JAYMOND : Absorption avec réaction chimique d'un gaz pur par un liquide en écoulement laminaire	126
Discussion	136

SESSION E

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN GAS AND LIQUID (2)

Chairman : Prof. I. SORGATO

Secretary : Ir. K. R. WESTERTERP

E1. J. W. M. STEEMAN, S. KAARSEMAKER and P. J. HOFTYZER : A pilot plant study of the oxidation of cyclohexane with air under pressure	139
Discussion	150
E2. H. KÖLBEL und Mitarbeiter (Vorgetragen von H. HAMMER) : Heterogene Gaskatalyse in Blasensäulen mit suspendiertem Kontakt	151
Discussion	158

SESSION F

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN TWO LIQUIDS

Chairman : Prof. M. LETORT

Secretary : Ir. S. STEMERDING

F1. P. TRAMBOUZE : Calcul des réacteurs pour la mise en oeuvre de réactions où deux phases liquides interviennent	161
Discussion	175
F2. H. GROOTHUIS : Reaction kinetics of the Shell air-solutizer sweetening process	176
Discussion	182
F3. A. VIALARD : Etude d'une réaction dont la vitesse globale peut être limitée par un phénomène physique	183

SESSION G

DISTRIBUTION OF RESIDENCE TIME

Chairman : Prof. M. LETORT

Secretary : Ir. S. STEMERDING

	PAGE
G1. H. HOHMANN : Der derzeitige Stand bei der Vorausberechnung der Verweilzeitverteilung in technischen Reaktoren ..	193
Discussion ..	209
G2. O. A. ASBJORNSEN : The distribution of residence times in a falling water film ..	211
Discussion ..	227

SESSION H

MATHEMATICAL TECHNIQUES AND MODELS

Chairman : Prof. Dr. P. V. DANCKWERTS

Secretary : Ir. Th. W. WILLEMSE

H1. W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER : Systematische Ausbeuteberechnung für isotherme Reaktoren im Falle zusammengesetzter Reaktionen ..	231
Discussion ..	240
H2. P. J. HOFTYZER and Th. N. ZWIETERING : The characteristics of a homogenized reactor for the polymerization of ethylene ..	241
Discussion ..	251
H3. P. V. YOULE : Simulation techniques in chemical reaction engineering ..	252
Discussion ..	258
H4. G. K. BORESKOV et M. G. SLINKO : Calcul des processus catalytiques dans les réacteurs industriels ..	259
Discussion ..	273

SESSION I

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN FLUID AND SOLID (1)

Chairman : Prof. Dr. K. SCHOENEMANN

Secretary : Dr. Ir. A. P. OELE

I1. S. G. TERSESEN, O. ERGA, G. THORSEN and A. VE : Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids ..	277
Discussion ..	289
I2. P. LE GOFF, L. BONNETAIN et L. LETORT : Le contrôle des facteurs physiques dans l'étude en laboratoire d'une réaction chimique gaz-solide ..	290
Discussion ..	299
I3. E. F. M. VAN DER HELD : The reaction between a surface of solid carbon and oxygen ..	300
Discussion ..	313

SESSION J

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN FLUID AND SOLID (2)

Chairman : Prof. Dr. K. SCHOENEMANN

Secretary : Dr. Ir. A. P. OELE

J1. K. HEDDEN : Die Bedeutung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs für koksbeheizte Schachtöfen ..	317
J2. E. H. BECKER-BOOST : Entscheidende Gesichtspunkte für die Projektierung von Ionenaustauschapparaten ..	331
Discussion ..	347

SESSION K

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN FLUID AND SOLID (3)

Chairman : Prof. Dr. Ir. J. C. Vlugter

Secretary : Ir. D. Th. A. HUIBERS

K1. A. R. COOPER and J. E. LLOYD : Gas-solid reactions : applications in uranium processing ..	353
Discussion ..	366
K2. F. SCHYTTIL und H. SCHWALB : Die Abhängigkeit der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd von der Teilchengröße des Kontaktes in ruhender und wirbelnder Schicht ..	367
Discussion ..	374
K3. P. MARS : Factors governing the behaviour of the adiabatic water-gas shift reactor ..	375
Discussion ..	385

SESSION L

CLOSING SESSION

Chairman : Prof. Dr. Ir. J. C. Vlugter

Secretary : Ir. D. Th. A. HUIBERS

D. W. VAN KREVELEN : Final considerations and review of the Symposium ..	389
J. C. Vlugter : Closing Address ..	396

VOL.
14
1961

DL.
14
961

VOL.
14
1961

SESSION A
INTRODUCTORY PAPERS

Chairman : Prof. Ir. H. KRAMERS

Secretary : P. J. HOFTYZER

OL.
14
961

VOL.
14
1961

Discours d'ouverture

Mesdames, Messieurs,

Pendant ce symposium nous nous servirons de trois langues — le français, l'anglais et l'allemand. Donc, il me semble qu'un mélange de ces langues est convenable à l'occasion de l'ouverture de ce symposium, mais j'essaierai d'éviter un mélange intime, tel qu'on le préfère pour les réactions chimiques en phase homogène. Il en résulterait une vraie confusion, comme jadis à Babel.

De la part du Comité d'organisation je veux souhaiter la bienvenue à vous, qui parlez la langue française, à ce second symposium sur le "Génie des Réactions Chimiques," qui est en même temps la 25^{me} manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique. Nous sommes fiers que c'est à nous, que la Fédération ait confié l'organisation de ce symposium. Le succès du premier symposium, qui a pris place ici-même, il y a trois ans, sous la présidence du professeur VLUGTER, a sûrement donné lieu à cette confiance. Espérons que les activités préparatoires du comité d'aujourd'hui mèneront à un résultat satisfaisant.

À côté de la Fédération, nous avons encore deux parrains néerlandais: "Het Koninklijk Instituut van Ingenieurs"

(l'Institut Royal des Ingénieurs) et "De Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging" (la Société Royale de Chimie des Pays-Bas). Je suis content de pouvoir saluer ici les présidents et les secrétaires de ces sociétés organisatrices.

Pour compléter l'énumération des organisations, qui entourent notre comité avec leurs soins, je veux citer le groupe international de travail sur le Génie des Réactions Chimiques. Ce groupe de travail, qui est en train de se constituer, nous a déjà donné des conseils utiles. Je suis extrêmement heureux de pouvoir accueillir les membres de ce groupe, aussi parce qu'ils viennent nous assister comme présidents de séance.

La ville d'Amsterdam paraît être, comme plusieurs de vous le savent déjà, un lieu bien disposé à recevoir des congressistes. Vous allez voir qu'elle vous offre, hors des séances, un grand nombre de distractions, et que non loin d'ici — coïncidence heureuse — beaucoup de champs de fleurs sont en floraison. Je tiens à saluer ici le représentant de la Municipalité d'Amsterdam, et à le remercier d'avance pour la réception, que celle-ci nous offre ce soir.

Opening Address

Ladies and Gentlemen,

I am glad to repeat my welcome to you in the English language. In particular I wish to include in this welcome the Dutch and foreign students present; I trust that they will be able to satisfy their curiosity, not only with respect to the subject for which we have come together, but also as to the way in which an international meeting like this one proceeds. When, in the future, they ask their employer for permission to visit an international conference, they will then know what they are talking about.

I should now like to add a few words about the subject of this Symposium. The concept of "Chemical Reaction Engineering" has been more or less initiated at the Symposium of 1957. This field of applied science and engineering has attractive features because of the element of rational synthesis which it contains. Let us not forget, however, that there will remain very much space for intuition and empiricism in the art of developing and using reactors for the economic production of chemicals. The time seems to be ripe for a close confrontation of theory with practice and vice versa. In this respect we welcome an increased participation from the side of the chemical industry and the manufacturers of chemical equipment.

The increased activity in the field of Chemical Reaction Engineering is also reflected by the number of papers to be presented at this Symposium. This number has nearly doubled with respect to the last Symposium; the total time for presentation has, however, only slightly been increased. The Symposium committee hopes, therefore, that every speaker will keep to the time schedule. In such a way, there would be ample time for the discussion which, in my opinion, forms the most essential part of a meeting like this.

In some respects, we might compare this Symposium to a huge chemical reactor where a great number of consecutive and parallel reactions are going on, such as the conversion of doubts to certainties, the decomposition of firm beliefs and the polymerization of loose concepts. I hope that the transfer of information combined with these personal reactions, in this continuous operation with an average residence time of three days and in a heterogeneous, but well-mixed system, will give the members of this Symposium a satisfactory yield combined with a certain amount of selectivity, for the benefit of themselves, their countries and Europe.

Eröffnungsansprache

Meine Damen und Herren,

Auch unsere deutsch sprechenden Teilnehmer möchte ich im Namen des Organisationskomitees herzlich willkommen heissen. Ich habe schon erwähnt, dass dieses Symposium über "Chemische Reaktionstechnik" im Rahmen der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen gehalten wird und zwar die 25. Veranstaltung der Föderation ist, ein schönes Jubiläum das die wachsende Bedeutung der Föderation für die europäische Zusammenarbeit illustriert. Auch habe ich erwähnt, dass eine internationale Arbeitsgruppe weitgehend gebildet ist, die auf dem Gebiete der Technik der chemischen Reaktoren tätig sein wird. In dieser Arbeitsgruppe sind bisher Deutschland, England, Frankreich, Italien und Holland vertreten. Für die Mitglieder dieser Gruppe — die ich schon begrüsst habe — wird dieses Symposium durchaus die Gelegenheit bieten sich zu treffen und ihre Zusammenarbeit in der Zukunft festzulegen.

Wir haben bei der Vorbereitung dieses Symposiums

bemerkt, dass in dem scheinbar engen Gebiete der Chemischen Reaktionstechnik noch für so viele verschiedene Themen und Gesichtspunkte Platz ist, dass unser Komitee zuweilen Mühe hatte, das Gebiet in passender Weise einzuschränken. Wir hoffen, dass anlässlich solcher Fragen möglicherweise auftretende Meinungsunterschiede überbrückt werden können.

Dieses Symposium enthält viel mehr Vorträge als vor drei Jahren der Fall war, wobei die Anzahl der deutschen Beiträge sich relativ gesteigert hat. Es freut uns, dass so viele Autoren ihre Arbeiten unserem Komitee anvertraut haben.

So möchte ich auch diese Gelegenheit benutzen um allen Autoren und Vortragenden dieses Symposiums den Dank unseres Komitees zu übermitteln für die Mühe, die sie sich gegeben haben und sich noch geben werden. Sind es eigentlich nicht die Vortragenden, die zusammen ein Symposium bilden?

H. KRAMERS

VOL.
14
1961

A1. The role of Chemical Reaction Engineering in process research and scaling up

K. RIETEMA*

1. INTRODUCTION

AT THE first European symposium on "Chemical Reaction Engineering," held at Amsterdam in 1957 this new field of application was defined as follows:

"Chemical reaction engineering aims at controlling the chemical conversion on a technical scale and will ultimately lead to an appropriate and successful reactor design."

Nowadays it may be assumed that every chemical engineer and also every chemist knows that if he aims at controlling the chemical conversion it is not sufficient to be informed about the underlying chemical kinetics but that also many physical phenomena and specially the physical transport phenomena should be studied. It is generally accepted that perfect knowledge of these physical phenomena is a *conditio sine qua non* for studying chemical conversion or developing a chemical reactor.

However, it still has not been realized by all concerned that this knowledge of the micro- and the macrokinetics—as VAN KREVELEN called them in his introduction to the first symposium on chemical reaction engineering—is not enough. It is only by the relation and the interaction between the micro- and the macrokinetics that the real phenomena occurring in a chemical reactor can be understood, whether this reactor is a full scale-, a pilot plant or a glass laboratory-reactor.

This relation and this interaction generally are very complicated and can be described only by means of a considerable amount of abstruse mathematics. Owing to this circumstance chemical reaction engineering has become so specialized a field of knowledge, that it can hardly be followed by chemists or even by chemical engineers who are not acquainted with the subject.

2. TASKS FOR CHEMICAL REACTION ENGINEERING

In the light of the given definition the task for chemical reaction engineering displays six different aspects. First of course there is:

(1) the study of the interaction between physical phenomena and chemical kinetics. Once more there will be ample opportunity at this symposium to discuss this aspect in further detail.

Next comes:

(2) the study of special physical phenomena which play a role in this interaction and interest in which originates especially from this interaction.

In this connexion I think of the study of the coalescing of dispersed drops in a two-liquid reaction system or of the study of the gas-solid contact in a fluidized bed.

As the third aspect I would mention:

(3) the development of reactor types that offer new possibilities for an optimum design.

So far these aspects have a typical research nature. The other three aspects which I would mention make their appearance in the development of new processes. First there is:

(4) the working-out of the consequences of the interaction for the shape of the chemical reactor and the determination of the optimum design. Another very important aspect deals with

(5) the development of methods for the supervising and control of a chemical reactor in operation, while as the final aspect I would mention

(6) the indication of ways in which chemical reaction engineering can help in the study of the kinetics of chemical reactions especially in the exploratory and process research stages.

It is to this last aspect that I wish to draw your attention first.

3. DEFINITIONS

When research on a new process is started generally three different phases can be distinguished in the development of this process for commercial application. These phases are successively: exploratory research, process research and process

*Professor of chemical engineering at the Technical University, Eindhoven, Holland.

development. For a better understanding of what follows it is desirable to start with definitions of these various phases.

Exploratory research

This name is used for the initial phase which starts with the original idea that a certain process may be valuable and worth developing. Generally a research chemist is charged with providing those data that are necessary for a preliminary evaluation of the commercial attractiveness of the process. These data are assembled either by carrying out experiments or from literature.

When after the evaluation it is concluded that the process has indeed the merits which originally were ascribed to it and it is decided to go on with the development, the next phase comes.

Process research

In this phase the final product is made on a laboratory scale. The influence of different process conditions on the reaction rate is determined, new catalysts are investigated and also the influence of impurities which are expected to play a role is measured.

Sometimes even, the quality of the final product is already determined, but this seems rather premature since a representative product can only be made in a pilot plant which is operated for a long time. Only thus can equilibrium conditions be reached which is indispensable in connexion with the building up of impurity concentrations.

Once enough data have been collected to permit a new and revised process evaluation to be made and this shows the prospects of the process to be still favourable the next phase is entered upon.

Process development

This stage includes equipment development and pilot-plant design and operation. The aim is to prove that the process is sound and that an acceptable product is made; to determine final process conditions, product quality and influence of impurities; to investigate if after scaling up, no unexpected difficulties will occur.

In many cases the pilot plant also has the purpose to deliver a sufficient amount of the final product for carrying out market research and to investigate corrosion and erosion problems.

4. MACROKINETICS IN PROCESS RESEARCH

From these definitions it will be clear that the attempt to produce exact figures on the kinetics of the process which can be used for the ultimate design starts with the process research phase.

The difficulty, however, is that even on a laboratory scale the microkinetics can not be studied separately but are generally interwoven with the macrokinetics. This means that a chemist who does not realize this difficulty and is not familiar with the possible complications, will interpret his results as microkinetics, that is to say *as scale-independent factors*, when in fact he has measured influence of transport and mixing phenomena, which generally are *not* scale-independent.

Of course, mostly, the chemist does realize these difficulties, at least in part, and he is prepared to take precautions to avoid complications by the transport and mixing phenomena. Generally, however, he is not in a position to judge how far he has succeeded.

The devices which in this connexion are available to the chemist are the following:—

For all systems—

Very stringent temperature control.

For homogeneous systems—

Thorough stirring.

For heterogeneous systems—

First, keeping constant the hold-up of all phases and further,

For gas-solid and liquid-solid systems—

(a) Experimenting in a fixed bed instead of a fluid bed.

(b) Recirculation of the fluid phase.

(c) Experimenting with a very fine solid.

For gas-liquid systems—

(a) Operating with a well-defined contact surface.

(b) Thorough stirring and recirculation of the gas-phase.

For liquid-liquid systems—

(a) Operating in batch instead of continuously.

(b) Thorough stirring.

These measures in general only partly reduce the influence of the transport and mixing phenomena.

In the following I shall discuss the difficulties which may arise even if all possible measures to avoid them are taken by the chemist.

5. REACTOR TYPES FOR PROCESS RESEARCH

Chemical kinetics can be studied either in a batch reactor without an ingoing or outgoing stream or in a continuous-flow reactor. The batch method is ideal for process research, since the problem of a spread in residence time or a changing hold up does not exist here. It is, however, limited in its applications.

Especially for more rapid reactions difficulties arise with the starting and terminating of the reaction. For gas-solid and gas-liquid systems it seems impossible to use this method at all, because of the extreme volume ratios which then would have to be applied.

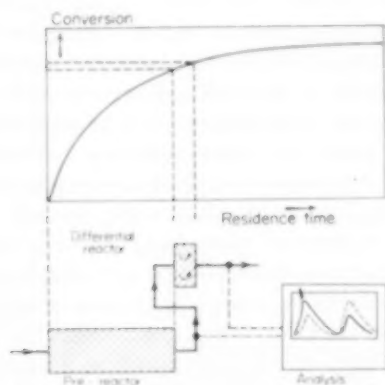


FIG. 1. Principle of differential reactor.

When process research is carried out in a continuous flow system the most nearly ideal method is that of using a so-called differential microreactor (see Fig. 1) in which an already partly converted feed reacts to a very small extent only. This means that the concentration differences, occurring through this microreactor, are very small and hence their influence on the average reaction rate may be neglected.

This method makes high demands on the analysis of both the incoming and the outgoing stream since very small differences in concentration of reactants, products and by-products have to be detected. It is, therefore, very onerous, both in time and money, while a research reactor of this type built for the study of a certain process can seldom be used for another process.

Furthermore it can be applied only in those systems, where only one phase is moving through the reactor since otherwise the engineering becomes too difficult and the interpretation too complex especially if the spread in residence time in the pre-reactor is different for the two phases. Hence only homogeneous reactions and gas-solid and liquid-solid reactions in which the solid is a catalyst are amenable to investigation in this type of research reactor.

Most frequently recourse is had to an integral continuous flow reactor, which gives the integral effect of the transformation of the feed into a product with a certain degree of conversion, which is varied by changing the operating conditions.

In order that the interpretation of the results shall not become too difficult two types of such an integral reactor are considered; viz.:

- (a) The ideal mixer in which no concentration gradients occur.
- (b) The so-called piston-flow reactor without spread in residence time.

(a) *The ideal mixer*

The ideal mixer can be used for liquid systems, both homogeneous and heterogeneous. Stirring in one way or another is necessary to avoid segregation of the continuous and the dispersed phase. The mixer is only ideal when concentration or temperature gradients are indeed absent and in that case the over-all reaction rate can be expressed as function of the prevailing concentration and temperature.

This is not as simple if the concentration is different at different places in the reactor, or, in other words, if there is concentration-segregation. If this segregation is complete the total reactor contents are broken up in small lumps of fluid which do not show any mass exchange with each other.

Only for first-order reactions is it then allowed to express the over-all reaction rate as a function of the average concentration, while it does not matter whether this segregation is systematic or disorderly. For reactions of an order $\neq 1$ the over-all reaction rate is affected also by the degree of segregation. When the degree of segregation increases the over-all reaction rate increases also for reactions with an order > 1 but decreases for reactions with an order < 1 (see Fig. 2).

What is less known is that segregation also affects the apparent reaction order defined by the power dependence of the over-all reaction rate from the average concentration. This is shown in Fig. 3 where for a completely segregated system the apparent reaction order is given as function of the degree of conversion, for reactions with a real order = 0 and = 2.

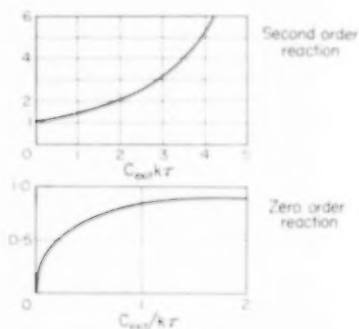


FIG. 2. $\frac{\text{Reaction rate in segregated system}}{\text{Reaction rate in non-segregated system}}$

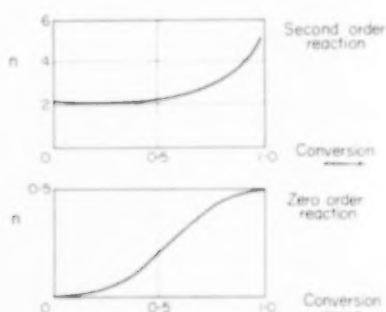


FIG. 3. Apparent order of reaction in segregated systems

Segregation may occur in a liquid-solid reaction where the solid is not a catalyst but a reactant which is converted. When such a reaction is carried out continuously in a stirred vessel, the effect of segregation is complete when equilibrium conditions are reached. The solid particles which then are present in the reactor will all have a different degree of conversion since they have spent a different time in the reactor. In such a system the segregation can not be done away with, but as it is not dependent on scale factors (unless the stirring is quite insufficient) it is not so difficult to take it into account.

More serious is the segregation which may occur in a two-liquid system since there the segregation may be reduced or even nullified by an interaction between the separate drops of the dispersed phase. This might be brought about either by diffusion through the continuous phase or by continuous coalescing and redispersion of the separate drops.

How strong this interaction should be in order to give an appreciable effect is illustrated by the following example: in a system with zero-order reaction and at a degree of conversion of 80 per cent an increase in coalescing rate from zero to a value equal to the feed rate of the dispersed phase only increases the average reaction rate from 38 per cent to 42 per cent of the theoretical maximum reached for perfect interaction (no segregation).

This figure was not obtained by a careful analysis but by a rough evaluation and therefore should not be considered as exact. It indicates, however, that a considerable coalescing rate still has only a small influence on the over-all reaction rate and that segregation is a phenomenon which cannot be neglected.

Both segregation and coalescing are still insufficiently investigated phenomena and it is not yet known what laws they follow. It is certain, however, that the state of turbulence in the system will have a strong influence on them, which means that these macro-kinetic phenomena should be classed with the scale-dependent factors.

The same holds true for the degree of fineness of the dispersion in a two-liquid system, which is certainly not only a function of the power input by the stirrer but also of the rate of coalescing and of the scale of turbulence.

Segregation in the gas phase is very strong and rather disorderly in fluid-bed reactors. It is still one of the most difficult and fascinating chemical engineering problems. The very strong scale dependence of this type of segregation makes the fluid bed reactor entirely unsuitable for process research studies.

(b) The piston flow reactor

An ideal piston flow reactor does not exist since the axial mixing and diffusion can never be suppressed entirely, while generally also difficulties are due to a wall effect which may be a short-circuiting effect, but also a hold back. In only two cases it can be fairly well approximated.

First by a fixed-bed reactor for gas-solid and liquid-solid reactions in which the solid is a catalyst or an only slowly converted reactant. To permit neglecting the influence of axial diffusion the total length of the bed should be at least 300 times the particle size, while to avoid an influence of the wall effect the diameter of the bed should not be too small either. When we assume that in the outermost layer one particle thick the average flow rate is about twice as large as in the interior and that radial diffusion can be neglected it can easily be derived that the diameter of the bed should be at least 80 times the particle size if only 10 per cent of the total throughput is allowed to have a residence time equal to half the average residence time.

The other type of piston flow reactor which approximates the ideal fairly well is the empty pipe reactor of great length and small cross-section. It is only applicable for homogeneous reactions both at laminar and turbulent conditions. To avoid influence of axial diffusion $D_{ax} \ll l\bar{u}$ while to

avoid concentration gradients in radial direction $r\sqrt{k/D_{rad}} \ll 1$.

Here l is the length of the reactor, \bar{u} the average linear velocity and k the first-order reaction rate constant while D_{ax} and D_{rad} are the sums of the coefficients of molecular and turbulent diffusion in axial and radial direction, respectively.

6. FURTHER COMPLICATIONS BY MACROKINETICS

In the preceding review of reactor types for process research (see also Fig. 4) I have discussed in some detail the complications caused by a spread in residence time and the phenomena of segregation. Further complications which may arise in process research studies are: the difficulties in keeping the hold-up constant and complications by diffusion limitation and temperature gradients.

Keeping constant, or at least under control, the hold-up of that phase in which the reaction occurs is of the utmost importance. This point is known to all of you and needs no further elaboration. In gas-solid and liquid-solid systems where the

	Homogeneous systems	Heterogeneous systems			
		Liquid-solid	Gas-solid	Liquid-liquid	Gas-liquid
Batch reactor	For not too rapid reactions moderate stirring			For not too rapid reactions strong stirring	
Differential reactor	High demands to analysis of incoming and outgoing stream For reaction in which the solid is a stagnant catalyst				
Ideal mixer	Moderate stirring Momentary mixing of incoming stream with reactor contents Operating with constant hold-up of both phases			Strong stirring Operating with constant hold-up of both phases Complications by segregation	Very strong stirring recirculation of the gas-phase Operating with constant liquid hold-up
Pipe reactor	Empty pipe reactor $D_{ax} \ll l\bar{u}$ $r\sqrt{\frac{k}{D_{rad}}} \ll 1$	Fixed bed reactor: $l/d < 300$ $D/d > 80$ l = length of reactor bed D = diameter of reactor bed d = solid particle size $\frac{r^2 K g}{\lambda} < \frac{RT^2}{E}$			

FIG. 4. Survey of process-research reactors.

contact is brought about in a fixed bed this goal is indeed easy to reach.

In liquid-liquid and gas-liquid systems, however, when it is attempted to determine the reaction rate, the order of the reaction, by-product formation etc. by changing the operating conditions like concentration, pressure, flowrate and temperature this is not always so simple and the chemist is confronted with a real chemical-engineering problem.

In liquid-liquid systems there may occur an inactive or dead hold-up which does not contribute to the reaction and the amount of which is very difficult to measure.

In gas-liquid systems, where the contact occurs at a wetted wall, a packing or another kind of built-in surface, the liquid film thickness will certainly change with the operating conditions. The total hold-up might be measurable, but the distribution of this hold-up across the reactor is sure to be a very elusive quantity.

Interpretation of kinetic measurements is much simplified if one knows that no diffusion limitations occur. The mechanism and the influence of diffusion limitation, however, are so well known nowadays, that it seems not necessary to take special measures to avoid it. In this respect I can refer to the work done by HATTA, THIELE, WHEELER and WICKE. Difficulties of interpretation are to be expected only in liquid-liquid systems where the degree of dispersion is not well-defined. They can be overcome by making the dispersion so fine that diffusion is no longer a limiting factor.

As a test that the dispersion is fine enough one generally takes the point where an increase in stirring rate does not influence the over-all reaction rate any further. That this is only allowed if indeed all influence has disappeared and that it is not enough for this influence to be greatly reduced will be shown in this symposium by GROOTHUIS in his discussion of the kinetics of the air-solutizer sweetening process.

A warning must be sounded here not to trust on one kind of experience only. When comparing, for example, two cases with the same over-all reaction rate and the same degree of dispersion one is apt to conclude that the degree of diffusion limitation is the same also. It might, however, well be that in one case the over-all reaction rate is low because

the real chemical reaction rate is low while in the other case it is a low partition- or Henry-coefficient of the diffusing reactant, V . In the first case there might be no diffusion limitation while in the other case there is a very strong one, V , which causes the low over-all reaction rate.

The same holds true for gas-solid reactions where one should also take into account the adsorption coefficient and whether the diffusion through the pores takes place in the gas phase or in the adsorbed phase along the pore walls.

Finally it should be recalled that diffusion limitation not only decreases the over-all reaction rate but also the apparent activation energy of the chemical reaction, while the total order of the reaction approximates the order of the diffusion process, which is equal to one.

Since the rate of many chemical reactions is very strongly temperature dependent, control of the temperature and keeping it constant throughout the reactor is necessary. In the small reactors used in process research this is as a rule not difficult. Only in the fixed-bed reactor complications might occur especially when the solid has a low heat conductivity and the reaction a large heat production or consumption. In that case temperature gradients might develop. To avoid deviations from the average reaction rate larger than 20 per cent the following condition should be fulfilled:

$$T = \frac{r^2 U q}{\lambda} \frac{RT^2}{E}$$

where T = local temperature difference across the reactor tube

r = radius of reactor tube

U = local reaction rate

q = heat of reaction

λ = average heat conductivity of fluid and solid in the bed

R = gas constant

T = absolute temperature

E = activation energy

When this condition is fulfilled the influence of the temperature gradients on the flow pattern through the reactor and on the density of the fluid may generally be neglected.

7. SCALING UP

So far we dealt with the process research phase and the inseparability of the micro- and macrokinetics. There are different ways in which the macrokinetics influence the over-all reaction rate, the apparent order of reaction and hence the total kinetics picture, and, what is more, this nearly always occurs in a way which strongly depends on the scale of the experiments.

It seems necessary, therefore, that already in the process research phase the research chemist co-operate with a chemical engineer specialized in the field of chemical reaction engineering. Only in this way can it be avoided that questions raised by the design engineer must be referred back to the research chemist, or even worse, that difficulties encountered in pilot plant operation reveal that the data from the process research were wrong and originated from a too simple conception of the interaction between micro- and macrokinetics.

When this idea to let a chemical engineer co-operate in the process research stage is indeed followed it seems most obvious that the same chemical engineer should stay with the project also in the development phase and then take as his task what I already mentioned in the beginning of this introduction:

"the working out of the consequences of the interaction between micro- and macrokinetics for the shape of the chemical reactor and the determination of the optimum design"

and in close connexion with this:

"the development of methods for the supervising and control of the chemical reactor when under operation."

These aspects come forward when the real scaling up of the chemical reactor begins. In fact one should start to think about it as early as the process research phase which is another reason to let a chemical engineer co-operate in this phase.

The term "optimum design" needs some explaining. Optimum design can be thought of in a narrow sense when only one aspect is studied or in a wider sense when the economical optimum of the reactor or even of the whole plant is studied. The different aims of optimum design in a narrow sense are sometimes conflicting and in that case the balance between these different aims in the final

design should be struck on the basis of economical considerations. In this evaluation the chemical reactor cannot be seen isolated from the other parts of the whole plant, in particular not from the working-up stage of which the size depends strongly on the composition of the reactor output.

Of the different aims of optimum design in a narrow sense I will mention:

1. Striving after a saving in capital costs.

How to design the reactor for smallest size and highest simplicity at a certain production rate.

2. Striving after a saving in manpower and other operation costs.

How to design the reactor for smoothest control of the reaction conditions and highest reliability of operation.

3. Striving after a saving in raw materials.

How to design the reactor, at a certain yield of the desired product, for highest selectivity of the reaction and lowest consumption of reactants, utilities or additives like solvents etc.

4. Striving after maximum profits per unit of time.

How to design the reactor for highest yield of the desired product at a certain supply of raw materials.

Among these aims is the striving after maximum selectivity a very important one to which two sessions of this symposium will be devoted. There are different tools which can be handled by the chemical engineer to improve the selectivity.

Of course there are the microkinetic methods:

1. Changing the concentration when reactions of different order are competing with each other.

2. Changing the temperature when a reaction with a different activation energy should be singled out.

3. Applying another, more selective, catalyst.

Of the macrokinetic methods I will mention:

1. Operating in an ideal mixer instead of a pipe reactor in order to suppress second-order reactions, if the main reaction is of first order, but also inversely:

2. Operating in a pipe reactor or a more-staged reactor instead of an ideal mixer in order to suppress consecutive reactions.

3. Applying a temperature or pressure gradient along the reactor in the case of equilibrium reactions in order to shift the equilibrium or to suppress consecutive reactions with quite different activation energies.

4. Wittingly making use of diffusion limitations.
5. Wittingly making use of segregation.
6. Extracting or distilling off the reaction product

into another phase in which no reaction occurs.

In general one can conclude that a macrokinetic phenomenon is suited also as a means to improve the selectivity when its influence on the chemical reaction depends on the rate or on the order of this reaction.

I have given a review of the different tasks of chemical reaction engineering especially in relation with process research and scaling up. I have shown that already in the process research phase the cooperation of a chemical engineer who is specialized in the field of chemical reaction engineering seems necessary. Since, however, also the economical merits of the process should be revised continuously

the best and most rapid method to carry a new process through the stages of research and development is to form a team of a research chemist, a chemical engineer and an evaluation engineer. In a further stage perhaps also a corrosion engineer and a mechanical engineer should join this team.

Where new processes are frequently put on the research and development program it seems worthwhile to form a special process planning group which directs the different processes through all three of the successive stages: exploration, research and development.

Anmerkung — Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. SCHOENEMANN sowie den Herren Dr. H. HOFMANN und Dr. J. W. HIBY für klärende und anregende Diskussionen.

A2. Methoden der Mikro- und Makrokinetik für die Erhöhung der Ausbeute

L. KÜCHLER

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Hoechst

Zusammenfassung—Zur Festlegung der Bedingungen, unter denen eine Reaktion in grosstechnischem Massstab durchzuführen ist, damit eine möglichst hohe Ausbeute erzielt wird, können Untersuchungen in verschiedenen Ebenen der Mikro- und Makrokinetik beitragen.

Als Beispiel aus der Mikrokinetik werden Untersuchungen über die Änderung der Eigenschaften und katalytischen Wirksamkeit von Oxydkontakten durch Dotierung eingehender diskutiert. Von den verschiedenen Aufgaben der Makrokinetik wird die Ermittlung des optimalen Temperaturverlaufs und der optimalen Kontaktverteilung näher behandelt, und zwar am Beispiel einer Anlage, die aus mehreren isotherm oder adiabatisch geführten Rohrreaktoren besteht.

Abstract—Studies on different levels of micro- and macro-kinetics can contribute to determine the conditions under which a reaction must be carried out on an industrial scale in order to obtain a maximum yield.

As an example from micro-kinetics, studies on alteration of properties and catalytic activity of oxide contacts by additives ("Dotierung") are discussed in detail. Out of the various tasks of macro-kinetics, determination of the optimum temperature course and of the optimum contact distribution is dealt with in detail, illustrated by the example of a plant consisting of several isothermally or adiabatically operated tubular reactors.

Résumé—Des études réalisées sur différents plans de la microcinétique et de la macrocinétique peuvent contribuer à établir les conditions dans lesquelles une réaction à l'échelle industrielle doit s'effectuer pour obtenir un rendement maximum.

A titre d'exemple pour la microcinétique, des études relatives aux modifications apportées par des additifs ("Dotierung") dans les propriétés et l'efficacité catalytique des oxydes de contact sont discutées en détail. Parmi les diverses tâches de la macrocinétique, la détermination du gradient optimum de température et de la répartition optimum des substances de contact est traitée de manière plus approfondie et ce en prenant comme exemple une installation se composant de plusieurs réacteurs tubulaires isothermes et adiabatiques.

Die Aufgabe, die der chemischen Reaktionstechnik gestellt ist, besteht ganz allgemein darin, für ein bestimmtes, durch chemische Umsetzung erzeugtes Produkt die wirtschaftlich günstigsten Bedingungen der Herstellung im technischen Massstab aufzufinden. Unter wirtschaftlich günstig versteht man niedrige *Gestehkosten*, d.h. einen möglichst geringen Aufwand an Rohstoffen, Apparaten, Energie, Arbeitslohn usw. für eine bestimmte Produktionsleistung. Auf eine etwas vereinfachende Formulierung gebracht heisst es also, eine bestimmte *Ausbeute* mit dem geringsten möglichen Aufwand bzw. die grösstmögliche Ausbeute mit einem bestimmten Aufwand zu erzielen. Die optimale Lösung zu finden ist ein sehr vielschichtiges Problem.

Eine Reihe von Fragen werden im allgemeinen schon vom synthetisch arbeitenden Chemiker im Laboratorium geklärt, bevor mit dem Planen einer technischen Anlage begonnen wird. Dazu gehören

die Auswahl billiger Ausgangsstoffe, das Auffinden eines geeigneten Reaktionsweges vor allem bei Synthesen, die über mehrere Stufen verlaufen, wobei die Zwischenprodukte mehr oder weniger rein isoliert werden, um in der nächsten Stufe als Ausgangsmaterial zu dienen, sowie das Aufsuchen von Möglichkeiten, Nebenprodukte wirtschaftlich zu verwerten.

Die eigentliche Aufgabe der chemischen Reaktionstechnik beginnt mit der Übertragung aus dem Laboratorium in den technischen Massstab. Ähnliche Aufgaben werden auch bei der Verbesserung oder Vergrösserung bereits laufender Verfahren, bei der Umstellung vom diskontinuierlichen Betrieb auf kontinuierlichen, bei der Rationalisierung und Automatisierung von Produktionsverfahren gestellt. Die Methoden, deren sich die chemische Reaktionstechnik bedient, sind in erster Linie die der *angewandten Reaktionskinetik*. Zur Lösung der gestellten Aufgaben können

experimentelle Untersuchungen oder theoretische Überlegungen und Berechnungen beitragen, die den verschiedenen Ebenen sowohl der *Mikro-* als auch der *Makrokinetik* angehören.*

Die *reine Reaktionskinetik* beschäftigt sich vorwiegend mit der Mikrokinetik. Ausgehend von der formalen Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe (Reaktionsordnung) sowie der Temperatur (Aktivierungsenergie) ist der Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Die weitaus meisten chemischen Reaktionen verlaufen über eine Folge von Elementarschritten (zusammengesetzte Reaktionen). Häufig sind die Reaktionspartner der elementaren Reaktionsschritte Radikale, Atome, Ionen oder angeregte Moleküle, deren Art und Konzentration manchmal nur aus kinetischen Untersuchungen erschlossen werden können. Ziel der reinen Reaktionskinetik ist es, den Mechanismus einer Reaktion auch in quantitativer Hinsicht aufzuklären, d.h. Ordnung und Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen zu ermitteln, und aus dem Zusammenspiel der einzelnen Schritte die Geschwindigkeitsgleichung der Bruttoreaktion quantitativ herzuleiten. In der Theorie der Elementarreaktionen als der untersten Ebene der Mikrokinetik wird ferner versucht, die Geschwindigkeitskonstanten aus Molekül-Daten der Reaktionspartner zu berechnen oder wenigstens abzuschätzen. Obwohl dies mit Hilfe der statistischen und Quantenmechanik im Prinzip möglich ist, sind wegen der dabei auftretenden mathematischen Schwierigkeiten quantitative Ergebnisse nur in wenigen, besonders einfach gelagerten Ausnahmefällen zu erhalten.

Die *angewandte Reaktionskinetik* als Grundlage der Reaktionstechnik kann sich demgegenüber, soweit es sich um die Mikrokinetik handelt, in vielen Fällen auf die Ermittlung der formalen Geschwindigkeitsgleichung beschränken. Mit Hilfe dieser Beziehung ist der Einfluss, den Änderungen der Konzentrationen (Drucke) oder der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion haben, bzw. auf den Umsatz, der

in einem gegebenen Apparat unter sonst gleichen Bedingungen erzielt wird, leicht zu errechnen.

Eine genauere Untersuchung des Mechanismus, d.h. der Elementarschritte kann aber oft auch für die Reaktionstechnik von Nutzen oder notwendig sein. Dies gilt z.B. für den Einfluss, den gewisse als Verunreinigung auftretende Stoffe in sehr kleinen Konzentrationen auf den Ablauf von Kettenreaktionen ausüben. Ebenso ist es notwendig, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten von Folge- oder Parallel-Reaktionen zu kennen, wenn man wissen will, unter welchen Reaktionsbedingungen möglichst viel von dem gewünschten Produkt und möglichst wenig von unerwünschten Neben-, Folge oder Zwischenprodukten im Endgemisch enthalten ist. Vor allem aber beim Aufsuchen geeigneter Katalysatoren – ein typisches "Optimal-Problem" der Mikrokinetik! – kann eine genauere Kenntnis des Mechanismus der Reaktion und der einzelnen Elementarschritte sehr nützlich sein.

Heterogene Katalysatoren werden heute noch immer "empirisch" entwickelt. Trotz der Erkenntnisse, die bei der Aufklärung des Wesens und des Mechanismus der heterogen katalysierten Reaktionen schon gewonnen wurden, hat man für das Auffinden besonders aktiver, stabiler und giftfester Katalysatoren keine andere Hilfe als gewisse empirische Richtlinien und Analogieschlüsse. Aus diesem Grunde mussten die in den letzten Jahren gewonnenen Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen den katalytischen Eigenschaften eines Festkörpers und seinen Elektronen-Konzentrationen sowie -Energien besondere Beachtung finden. Besonders weit entwickelt in theoretischer Hinsicht sind diese Vorstellungen für Halbleiter-Katalysatoren (Oxyde, Sulfide u.ä.) [3].

Dass für diese Überlegungen gerade die Halbleiter herangezogen wurden, hat einen doppelten Grund. Einmal hat man in den letzten zwei Jahrzehnten in der Halbleiterphysik sehr eingehende Erkenntnisse über die Fehlordnung, Energiezustände, Randschichtvorgänge usw. gewonnen; man konnte erwarten, dass diese Erscheinungen auch bei der Chemisorption und Katalyse an diesen Festkörpern eine Rolle spielen. Zum anderen schien die theoretische Behandlung bei den Halbleitern auf geringere Schwierigkeiten zu stossen als bei den Metallen.

*Die Begriffe Mikro- und Makrokinetik werden hier in dem Sinn verwendet, wie sie von FRANK-KAMENETSKII [1] eingeführt und von VAN KREVELEN [2] weiter aufgegliedert wurden.

Die hier gemachten theoretischen Ansätze führten zu quantitativen Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion einerseits und der Art und Konzentration der Ladungsträger andererseits. Zwar waren die so gewonnenen Aussagen, vor allem mangels ausreichender experimenteller Bestätigung der Grundlagen, noch mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten, man konnte aber doch hoffen, wenigstens qualitative Richtlinien für die Entwicklung bestimmter Katalysatoren zu erhalten. Insbesondere war zu erwarten, dass durch absichtliche Veränderung der Elektronen- bzw. Defektelektronen-Konzentration (*Dotierung*) die katalytische Wirksamkeit in bestimmter Richtung verändert werden könne.

Experimentelle Untersuchungen haben tatsächlich gezeigt, dass eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Aktivierungsenergie durch die Dotierung möglich ist. Als Beispiel sei auf die Arbeit von SCHWAB und BLOCK [4] über die Oxydation von Kohlenoxyd an Nickeloxyd bzw. Zinkoxyd hingewiesen. Die aus der Originalarbeit

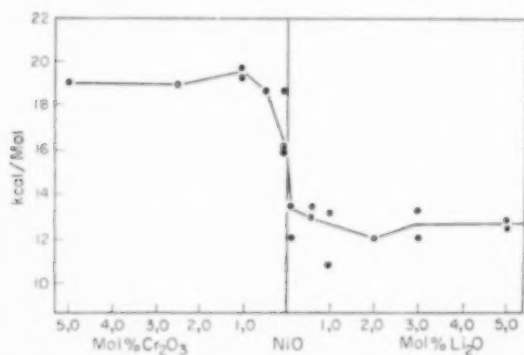


Abb. 1 Aktivierungsenergien der CO-Oxydation in Abhängigkeit von der Dotierung (nach SCHWAB und BLOCK [4]).

entnommene Abb. 1 zeigt, dass die Aktivierungsenergie bei höherwertiger Dotierung (Chromoxyd) erheblich grösser ist als bei niederwertiger Dotierung (Lithiumoxyd). Die Ergebnisse anderer Autoren stehen aber mit diesem Befund keineswegs in guter Übereinstimmung. In Abb. 2 sind zusätzlich analoge Messungen von PARRAVANO [5] und von ROGINSKI u. Mitarb. [6] eingetragen; ausserdem enthält Abb. 2 noch das Ergebnis von Messungen an unseren Kontakten, auf die später näher eingegangen wird. Da bekanntlich die Konzen-

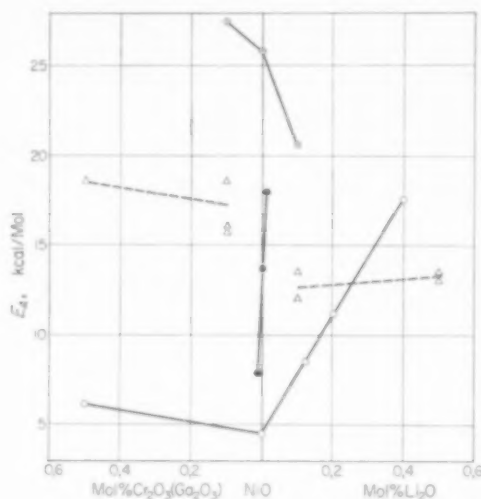


Abb. 2. Aktivierungsenergien der CO-Oxydation in Abhängigkeit von der Dotierung.

(Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren:

- PARRAVANO [5]
- △ SCHWAB und BLOCK [4]
- ROGINSKI und MITARB. [6]
- ⊕ WICKE und GRABKE (unveröffentlicht).

tration der freien Ladungsträger und die Oberflächeneigenschaften eines Halbleiters, wie z.B. des Nickeloxys, in weiten Grenzen von den Herstellungsbedingungen abhängen können und in den genannten Arbeiten daher wahrscheinlich verschieden waren, ist eine solche Diskrepanz nicht verwunderlich.

In unserem Laboratorium wurden deshalb analoge Untersuchungen aufgenommen, wobei reines Nickeloxyd sowie Nickeloxys, die mit Lithiumoxyd oder mit Galliumoxyd dotiert sind, in definierter Weise hergestellt wurden. An diesen Kontakten wurden die spezifische Oberfläche, der Oxydationswert, die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 100 und 600 °C in Sauerstoff- bzw. CO-Atmosphäre, sowie die differentielle Thermospannung gemessen.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit und der differentiellen Thermospannung wurde die Defektelektronen-Konzentration ermittelt, deren Abhängigkeit von der Dotierung mit höher- bzw. niederwertigen Ionen bei verschiedener Temperatur in Abb. 3 wiedergegeben ist. Vergleicht man die Abhängigkeit der Defektelektronen-Konzentration

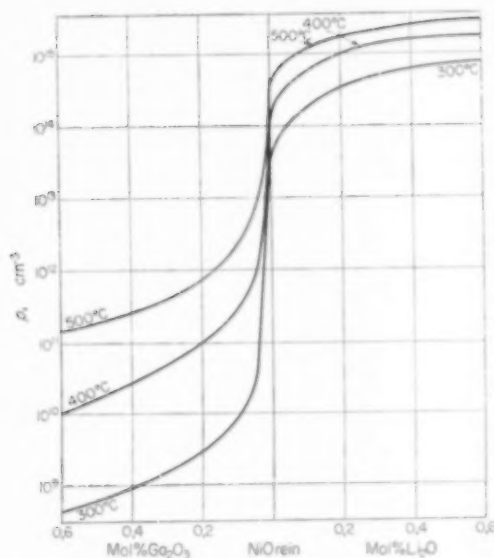


Abb. 3. Abhängigkeit der Defektelektronen-Konzentration im Nickeloxyd von Dotierung und Temperatur (SCHLOSSER, unveröffentlicht).

von Temperatur und Dotierung mit den Ergebnissen von SCHWAB und BLOCK, so scheint tatsächlich ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen der Defektelektronen-Konzentration und der Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion zu bestehen.

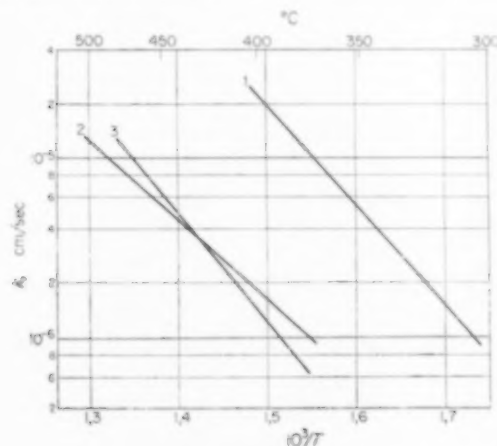


Abb. 4. Geschwindigkeitskonstanten der CO-Oxidation an reinem und dotiertem Nickeloxyd (WICKE und GRABKE, unveröffentlicht)
 1 reines NiO
 2 NiO mit 0,1 Mol-% Li₂O
 3 NiO mit 0,1 Mol-% Ga₂O₃.

An denselben von uns hergestellten Kontakten wurde nun auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenoxyd-Oxydation zwischen 300 und 520 °C bestimmt. (WICKE und GRABKE, bisher unveröffentlicht). Da im ganzen untersuchten Temperaturbereich die Reaktion nach einem eindeutigen Geschwindigkeitsgesetz verläuft (erste Ordnung in Bezug auf Kohlenoxyd, nullte Ordnung in Bezug auf Sauerstoff) und da die spezifischen Oberflächen aller drei Proben gemessen wurden und nur sehr wenig verschieden waren, lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf die Flächeneinheit) unmittelbar miteinander vergleichen (Abb. 4)*. Man sieht, dass die Aktivierungsenergien verschieden sind (s.a. Abb. 2). Wie bei SCHWAB und BLOCK hat der niederwertig dotierte Kontakt eine niedrigere, der höherwertig dotierte eine höhere Aktivierungsenergie, die an reinem Nickeloxyd liegt dazwischen. Die Geschwindigkeit der Reaktion selbst ist aber in dem interessierenden Temperaturbereich an reinem Nickeloxyd um eine Zehnerpotenz grösser als an den beiden dotierten Kontakten. Obwohl sich letztere in Bezug auf die Aktivierungsenergie stärker unterscheiden, ist ihre Reaktionsgeschwindigkeit im interessierenden Temperaturbereich von gleicher Grössenordnung. Wenn man also nur die Aktivierungsenergie betrachtet, dann kann man zu einem völlig falschen Bild von dem Einfluss der Dotierung auf die katalytische Wirksamkeit des Halbleiters kommen.

Die gleiche Dotierungsabhängigkeit wie die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt auch die Chemisorption von Kohlenoxyd und zwar sowohl deren Anfangsgeschwindigkeit (Abb. 5a) als auch die stationäre Bedeckung.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor beim Zerfall von N₂O, dessen Geschwindigkeit an den gleichen, oben angegebenen Nickeloxyd-Kontakten gemessen wurde (Abb. 5b).

Es ist hier nicht der Ort und die Zeit, die ange deuteten Probleme eingehender zu diskutieren.

*Die Geschwindigkeitskonstante ist definiert durch:

$$\dot{n} = -k F [\text{CO}]$$

wobei \dot{n} die je Zeiteinheit (sec) gebildeten Mole CO₂, F die gesamte Oberfläche (cm²) des eingesetzten Katalysators und $[\text{CO}]$ die Konzentration (Mol/cm³) von CO im Reaktionsgemisch bedeutet.

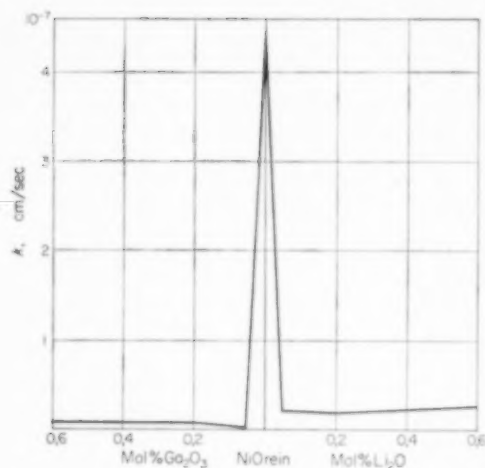


Abb. 5(a). Geschwindigkeitskonstante der CO-Chemisorption an Nickeloxiden in Abhängigkeit von der Dotierung. Anfangsgeschwindigkeit bei $T = 150^\circ \text{C}$. (SCHLOSSER unveröffentlicht).

Die Ergebnisse sind zunächst in gewisser Hinsicht enttäuschend, weil sie zeigen, dass beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die Katalyse an Halbleitern eine gezielte Beeinflussung der katalytischen Wirksamkeit noch nicht möglich ist. Offensichtlich sind die Zusammenhänge zwischen der Ladungsträger-Konzentration im Halbleiter und dessen katalytischer Aktivität nicht so einfach wie

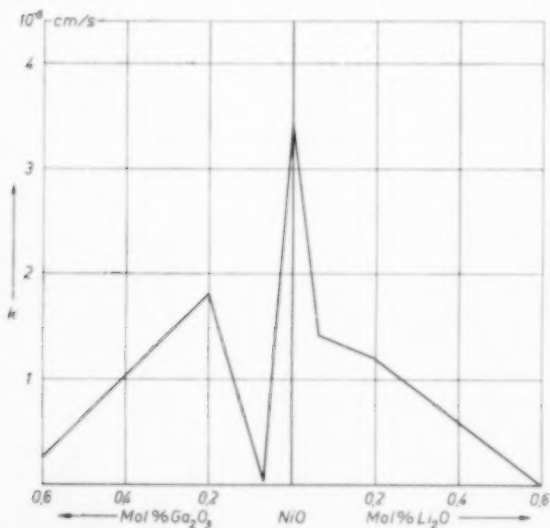


Abb. 5(b). Geschwindigkeitskonstante des N_2O -Zerfalls an Nickeloxiden in Abhängigkeit von der Dotierung bei $T = 280^\circ \text{C}$. (SCHLOSSER unveröffentlicht).

nach den bisherigen theoretischen Vorstellungen zu erwarten war. Jedenfalls ergibt sich hieraus, dass noch viele experimentelle Untersuchungen und theoretische Überlegungen notwendig sein werden, bevor das erhoffte Ziel erreicht ist.

Die Ergebnisse der Mikrokinetik, d.h. die Geschwindigkeitsgleichungen der Bruttoreaktionen und die Gleichungen für den Stoff- und Energietransport bilden die Grundlagen der Makrokinetik. Die in diesen Gleichungen enthaltenen phänomenologischen Grössen, nämlich die Reaktionsgeschwindigkeits- und Diffusions-Konstanten sowie die Wärmeleitfähigkeitszahlen sind nur in speziellen Fällen und zwar auf der untersten Ebene der Makrokinetik für quantitative Berechnungen geeignet. So kann z.B. eine detaillierte Betrachtung des Zusammenspiels zwischen chemischer Reaktion an einer heterogenen Grenzfläche und Diffusion durch eine Grenzschicht oder durch Poren wertvolle Hinweise ergeben für die Entwicklung eines technischen Katalysators, in welchem der chemische Aufbau einerseits und der physikalische Aufbau andererseits (Korndurchmesser, Porosität usw.) günstig aufeinander abgestimmt sind. Analoges gilt für Mischprobleme bei besonders raschen Reaktionen, für die Begrenzung der Blasengrösse in Blasen-Säulen usw. Im allgemeinen wird aber das Rechnen mit den strengen Gesetzen unter Verwendung der genannten phänomenologischen Grössen zu kompliziert, wenn Aussagen über das Geschehen in grösseren Bereichen, z.B. in einem ganzen Reaktionsapparat gemacht werden sollen. Man führt deshalb in einer höheren Ebene der Makrokinetik die sogenannten *effektiven* Reaktionsgeschwindigkeiten und auch effektive Grössen für den Stoff- und Energietransport ein. Es wird dabei über gewisse Bereiche, die gross sind gegenüber den eigentlichen Heterogenitäten, aber immer noch klein im Vergleich zum gesamten Reaktionsapparat, in geeigneter Weise gemittelt. Diese effektiven Grössen können im Prinzip berechnet werden, wenn alle erforderlichen Unterlagen aus Untersuchungen der Mikrokinetik her bekannt sind. Zweckmässiger werden sie aber empirisch bestimmt. Dies ist in vielen Fällen mit einem verhältnismässig geringen Aufwand im Laboratorium möglich. Es ist natürlich darauf zu achten, dass eine Übertragung in einen grösseren Massstab nur dann zu richtigen

Resultaten führt, wenn die effektiven Grössen, die von viel mehr Parametern abhängen als die nicht "gemittelten", unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, wie sie im grossen Apparat herrschen. So wird man z.B. im Laboratorium, um die effektive Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion zu bestimmen, genau denselben Kontakt und die gleiche Gasgeschwindigkeit wie im technischen Apparat verwenden. Wenn auf eine solche Weise eine formale Beziehung für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt wurde, lassen sich mit ihr Berechnungen anstellen über die günstigste Art und die notwendige bzw. optimale Grösse des Reaktors. Auch hierbei ist der rechnerische Aufwand oft noch so gross, dass er praktisch nur mit elektronischen Rechengeräten bewältigt werden kann.

Bei vielen technisch interessanten Reaktionen hängt die mit einem bestimmten Aufwand erzielbare Ausbeute erheblich davon ab, wie die Reaktion geführt wird, d.h. unter welchen Bedingungen die Reaktion bzw. die einzelnen Stadien der Reaktion ablaufen. Daraus ergeben sich verschiedene *Optimal-Probleme*, die durch Berechnung gelöst werden können, wenn die effektive Reaktionsgeschwindigkeit unter den im technischen Massstab herrschenden Bedingungen bekannt ist. Auf die Wahl der für die spezielle Reaktion günstigsten Form des Reaktionsapparates bei kontinuierlich geführten Reaktionen (ein gut durchmischter Kessel, Kaskade mit zwei oder mehreren solchen Kesseln, Reaktionsrohr mit geringer Rückvermischung in Strömungsrichtung) sei hier nur hingewiesen [7]. Die erzielbare Ausbeute hängt bei bestimmter Form des Reaktionsapparates auch – mehr oder weniger je nach der Art der Reaktion – von den Temperaturen und den Konzentrationen ab, die längs des Reaktionsweges herrschen (vgl. Beitrag HORN).

Beispiele für die letztere Art von Optimalproblemen, die rechnerisch gelöst werden können, sollen an einer reversiblen exothermen Reaktion betrachtet werden, und zwar an einer heterogen katalysierten Gasreaktion zwischen zwei Ausgangsstoffen (A und B), die zu zwei Endprodukten (C und D) führt:*



A sei der wertvollere Ausgangsstoff. Deshalb soll

das Verhältnis A zu B wie 1:3 gewählt und der Umsatz am Ende des Reaktors in Bezug auf den Stoff A betrachtet werden. Für den Reaktionsapparat werden solche Formen in Betracht gezogen, die einem idealen Strömungsrohr hinreichend entsprechen, d.h. bei denen eine Vermischung in Strömungsrichtung vernachlässigt werden kann und die Bedingungen quer zur Strömungsrichtung als konstant angesehen werden können.

Wird die Reaktion *isotherm* geführt (z.B. in einer Wirbelschicht†) oder in einem Strömungsrohr mit relativ geringem Querschnitt, das sich in einem Temperaturbad befindet, dann erhält man je nach der gewählten Temperatur und der Verweilzeit verschiedene Umsätze. Bei gegebenem Durchsatz ist die Verweilzeit dem Reaktorvolumen bzw. der eingesetzten Menge Katalysator proportional. In Abb. 6 sind die erzielten Umsätze in Abhängigkeit

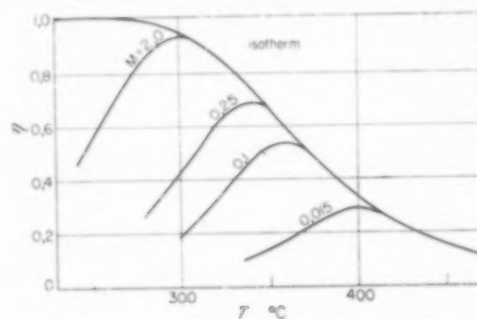


Abb. 6. Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Katalysator-Mengen in einem isotherm arbeitenden Reaktor.

von der Reaktionstemperatur für 4 verschiedene Kontaktmengen aufgetragen. Man sieht, dass es

*Hin- und Rückreaktion verlaufen nach der zweiten Ordnung (1. Ordnung in Bezug auf jeden Reaktionspartner). Die effektive Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion und die Gleichgewichtskonstante haben die Werte:

$$k_{eff} = 5 \times 10^2 \exp(-20000/RT) [\text{Mol/g (Kontakt) sec Atm}^2]$$

$$K_p = 3.8 \times 10^{-14} \exp(37660/RT)$$

Durch die Reaktionswärme erwärmt sich das Reaktionsgemisch um 3 °C je 1% Umsatz (bei adiabatischer Reaktionsführung). In den Abb. 6-11 sind die Kontaktmengen (M) in Tonnen für einen Durchsatz von 1 mol/sec bezogen auf den Stoff A angegeben.

Die Reaktion wird bei 1 Atm. Druck durchgeführt.

†Bei einer Wirbelschicht kann der Stofftransport im Gas in der Strömungsrichtung klein und der Wärmetransport, der in erster Linie von den Körnern bewirkt wird, trotzdem gross sein.

für jede Kontaktmenge eine ganz bestimmte Reaktionstemperatur gibt, bei der der Umsatz am grössten ist. Die Begrenzung des Umsatzes bei tieferen Temperaturen wird durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit, bei höheren Temperaturen durch die Lage des Gleichgewichtes bestimmt.

Wird die Reaktion *adiabatisch* geführt, was für die betrachtete, relativ stark exotherme Reaktion z.B. in Kontaktöfen mit grossem Querschnitt (d.h. breit gelagertem Kontakt), mit hinreichender Annäherung der Fall ist, dann erhält man in einer zu Abb. 6 analogen Darstellung die in Abb. 7 gezeichneten Kurven. Der Abszissenwert ist hier die Anfangstemperatur. Man sieht, dass diese Kurven besonders bei den tieferen Temperaturen

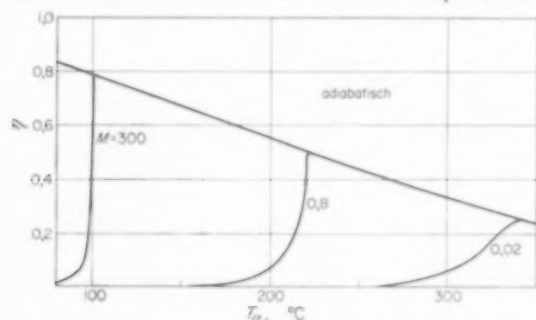


Abb. 7. Umsatz in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur für verschiedene Katalysator-Mengen in einem adiabatisch arbeitenden Reaktor.

(grösseren Kontaktmengen) sehr steil ansteigen. Praktisch wird man daher, um Instabilitäten zu vermeiden, mit einer etwas höheren Anfangstemperatur als der optimalen arbeiten. Im übrigen werden bei adiabatischer Reaktionsführung mit gleicher Kontaktmenge wesentlich geringere Umsätze erzielt als bei isothermer. Die in Abb. 8 dargestellten Kurven geben die maximalen Umsätze an, die bei gegebener Kontaktmenge erzielt werden können, wenn die Temperatur im isothermen Fall bzw. die Anfangstemperatur im adiabatischen Fall optimal gewählt ist.

Man sieht aus Abb. 8, dass höhere Umsätze mit tragbaren Kontaktmengen garnicht erzielt werden können, wenn wegen der Bauart des Reaktors die Reaktion ganz oder nahezu adiabatisch verläuft. Man kann sich dann aber bekanntlich dadurch helfen, dass man die Reaktion in mehreren Stufen führt, wobei die Reaktionsgase zwischen den

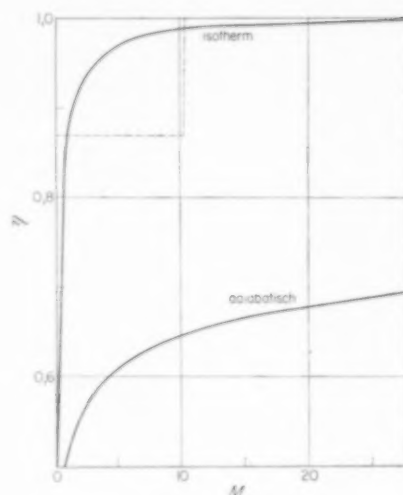


Abb. 8. Bei optimaler Temperatur erzielbarer Umsatz in einem isotherm und in einem adiabatisch arbeitenden Reaktor in Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

einzelnen Stufen auf eine entsprechend gewählte Temperatur abgekühlt werden. In diesem Fall kommt es nicht allein auf die Anfangstemperatur, d.h. auf die Temperatur am Anfang der ersten Stufe an, sondern es müssen ebenso die Temperaturen am Anfang aller anderen Stufen, d.h. die Temperaturen, auf die die Reaktionsgase durch die Zwischenkühler abzukühlen sind, optimal gewählt werden. Darüber hinaus ist auch der am Ende jeder einzelnen Stufe erreichte Umsatz oder anders ausgedrückt, die Kontaktmenge, die in jeder Stufe zur Anwendung kommt, optimal zu wählen. Um also bei gegebener Gesamt-Kontaktmenge einen grösstmöglichen Umsatz zu erzielen, sind bereits bei 3 Stufen für 5 Grössen, nämlich 3 Temperaturen und 2 Kontaktmengen (die dritte Kontaktmenge ist dann durch die Gesamtmenge gegeben) bestimmte Werte einzuhalten. Schon in diesem Fall ist es fast hoffnungslos, durch rein empirische Variation die optimalen Werte aufzufinden. Dagegen lassen sie sich auf verhältnismässig einfache Weise berechnen [8]; allerdings sind die Rechnungen praktisch auch nur mit elektronischen Rechengeräten durchzuführen.

Im Abb. 9 ist für eine Reaktionsführung in 2 bis 4 adiabatischen Stufen der maximal erzielbare Umsatz in Abhängigkeit von der gesamten Kontaktmenge dargestellt, und zwar nur für den Bereich

hoher Umsätze und kleiner Kontaktmengen, d.h. für das in Abb. 8 gestrichelt eingerahmte Feld. Man erkennt, dass eine solche Aufteilung in Stufen eine erhebliche Steigerung des maximal erzielbaren Umsatzes bringt. Dagegen ist aus leicht einzusehenden Gründen bei der isothermen Reaktionsführung der zusätzliche Gewinn durch Zwischenkühlung gering (Abb. 10).

Die in Abb. 9 und 10 dargestellten Kurven geben den mit einer gegebenen Kontakt-Menge maximal (d.h. jetzt mit den für diese Gesamtmenge günstigsten Anfangstemperaturen der einzelnen Stufen und mit der günstigsten Verteilung der

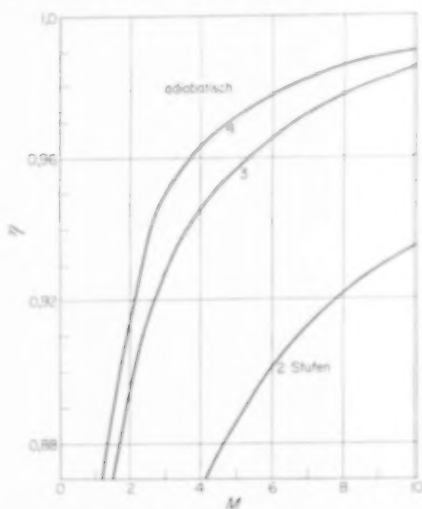


Abb. 9. Bei optimalen Anfangstemperaturen und optimaler Verteilung des Katalysators in zwei bis vier adiabatischen Stufen erzielbarer Umsatz in Abhängigkeit von der Gesamtmenge des Katalysators.

Kontaktmenge auf die einzelnen Stufen) erzielbaren Umsatz an. Jeder Punkt der Kurven entspricht also einem mit der angegebenen Kontakt-Menge optimal eingerichteten Reaktor. In Tabelle I sind für zwei solche, und zwar adiabatische Reaktoren die optimalen Mengenverhältnisse und Temperaturen angegeben. Man sieht, dass die Kontakt-Menge von Stufe zu Stufe zunimmt und zwar umso mehr, je höher der End-Umsatz bzw. je grösser die insgesamt eingesetzte Kontakt-Menge ist. Bei nicht zu grosser Variation des Endumsatzes ändert sich die optimale Verteilung aber nicht sehr stark. Daher arbeitet ein ursprünglich optimal eingerichteter Stufenreaktor auch dann noch

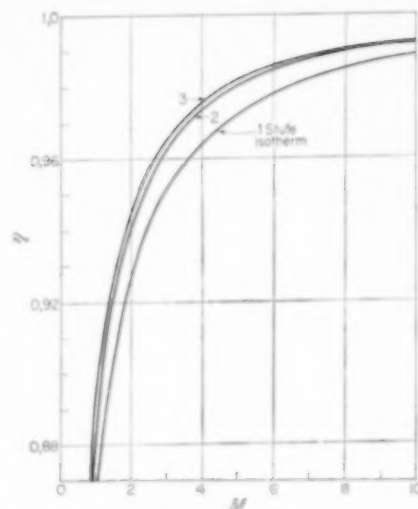


Abb. 10. Bei optimalen Temperaturen und optimaler Verteilung des Katalysators in ein bis drei isothermen Stufen erzielbarer Umsatz in Abhängigkeit von der Gesamtmenge des Katalysators.

annähernd optimal, wenn die Aktivität des Katalysators im Laufe der Zeit abnimmt, sofern die Temperaturen richtig nachgestellt werden. Selbstverständlich ist wegen der nun geringeren Aktivität des Katalysators auch der maximal erzielte Umsatz entsprechend geringer.

Tabelle I. Berechnete optimale Verteilung der Kontaktmenge (in % der Gesamtmenge) auf vier adiabatische Stufen

Stufen	1	2	3	4
(a) 0,42 t Kontakt				
Kontaktverteilung (%)	9,2	17,5	28,7	44,6
Temperatur (°C) Anfang	320	311	305	300
Ende	407	371	349	333
Umsatz (%)	29,0	49,2	64,1	75,2
(b) 1,55 t Kontakt				
Kontaktverteilung (%)	7,6	14,9	27,4	50,1
Temperatur (°C) Anfang	280	279	279	277
Ende	392	354	329	308
Umsatz (%)	37,4	62,6	79,5	90,0

In Abb. 11 ist die isotherme, einstufige Reaktionsführung mit der adiabatischen 4-stufigen verglichen. Wie man sieht, führen bei diesem speziellen Beispiel beide Arten der Temperaturhaltung in Bezug auf

den mit einer bestimmten Kontaktmenge maximal erzielbaren Umsatz zu praktisch gleichem Ergebnis. Man kann sich also nun überlegen, was billiger ist: ein isothermer Reaktor oder 4 adiabatische mit 3 Zwischenkühlern. Denn die bisher diskutierte Frage nach dem grösstmöglichen Umsatz bei gegebener Kontaktmenge beschreibt noch nicht die eigentliche, in der Praxis gestellte Aufgabe. In der Reaktionstechnik wird ja, wie eingangs erwähnt, immer nach den niedrigsten Gestehkosten gefragt. Diese werden aber nicht allein durch die Menge an

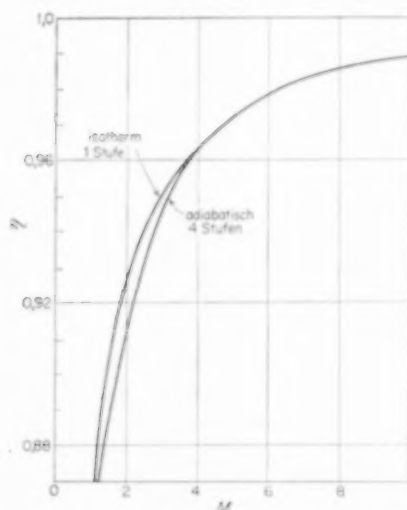


Abb. 11. Vergleich des optimalen einstufigen isothermen Reaktors mit dem optimalen vierstufigen adiabatischen Reaktor.

Kontakt bzw. durch die entsprechende Grösse des Reaktorvolumens bestimmt, sondern auch durch die Kosten für die Temperaturhaltung, für den Stofftransport, eventuell für Trennanlagen usw. Je nachdem wie wertvoll die Ausgangsmaterialien sind, oder welche Kosten durch eine Trennanlage

und Rückführung der unverbrauchten Ausgangsstoffe entstehen, kann es billiger sein, einen gewissen, relativ hohen Umsatz anzustreben oder aber bei einem niedrigeren Umsatz mit Rückführung zu arbeiten. Kurven, wie sie in den Abb. 8 bis 11 dargestellt sind, ermöglichen in Verbindung mit den spezifischen Kosten für Apparate, Energien, Materialien usw. eine Entscheidung. Bei dem betrachteten Beispiel und in ähnlich gelagerten Fällen kann man sich also zur Lösung des Optimalproblems auf eine Extremierung von mit der Reaktion unmittelbar zusammenhängenden Grössen beschränken und braucht erst anschliessend mit verhältnismässig einfachen Überlegungen bzw. Rechnungen den Einfluss der Kostenfaktoren zu berücksichtigen. In anderen Fällen ist das nicht möglich. Wenn z.B. die Kosten für die Zwischenkühlung im Vergleich zu den Kosten für den Reaktionsapparat sehr ins Gewicht fallen und weiterhin stark von den zu variierenden Temperaturen abhängen, dann muss man von vornherein die Berechnungen auf ein Minimum der Kosten abstellen. Dabei ist ganz allgemein folgendermassen vorzugehen: Man legt die Anlage im Prinzip fest, lässt aber eine Reihe von Parametern offen. Ist der Zusammenhang zwischen den Kosten und den Parametern bekannt, dann lässt sich mit irgend einer geeigneten Methode (z.B. der Methode des stärksten Anstiegs) diejenige Parameterkombination finden, die einem Minimum der Gestehkosten entspricht. Es ist leicht einzusehen, dass derartige Optimalprobleme einen noch grösseren Rechenaufwand erfordern. Auch dieser bleibt aber bei Verwendung elektronischer Rechengeräte meist durchaus tragbar und ist auf alle Fälle wesentlich geringer als der Aufwand, der für ein empirisches Ermitteln mit Hilfe von halbtechnischen oder gar technischen Anlagen notwendig wäre.

LITERATUR

- [1] FRANK-KAMENETSKII D. A., *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (russisch 1947, übersetzt von N. THON) University Press, Princeton 1955.
- [2] VAN KREVELD D. W., *Chem. Engng. Sci.* 1957 **8** 5.
- [3] HAUFFE K., *Angew. Chem.* 1955 **67** 189; 1956 **68** 776, *Naturwissenschaften* 1957 **44** 299.
- [4] SCHWAB G.-M. und BLOCK J., *Z. phys. Chem.* 1954 **1** 42; *Z. Elektrochem.* 1954 **58** 756.
- [5] PARRAVANO G., *J. Amer. Chem. Soc.* 1953 **75** 1452.
- [6] KEIJER N. P., ROGINSKI S. S. und SSASONOWA J. Ss., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1956 **106** 11/2 859-61
- [7] WINNACKER-KÜCHLER, *Chemische Technologie* (2. Aufl.) Bd. 1, S. 293 ff. Hanser, München 1958.
- [8] HORN F. und KÜCHLER L., *Chem.-Ing.-Tech.* 1959 **31** 1.

ADDITION by Dr. HORN

In dem Beitrag von Prof. Küchler wird ein Reaktionsapparat betrachtet, der aus mehreren adiabatischen Abschnitten besteht. Zwischen den Abschnitten wird das Reaktionsgemisch indirekt, d.h. durch Wärmeaustausche gekühlt.

Mann kann nun auch eine direkte Kühlung betrachten, die etwa darin besteht, dass zwischen den adiabatischen Abschnitten frisches Reaktionsgemisch mit niedriger Temperatur zugemischt wird. Die folgenden Ausführungen gelten für den Fall, dass das dem Reaktor zwecks Kühlung zugeführte Frischgas dieselbe Zusammensetzung hat wie das in den ersten Abschnitt eingeführte Gemisch.

Man überlegt sich leicht, dass die Raumzeitausbeute einer solchen Anordnung kleiner sein muss als die eines indirekt gekühlten Reaktors. Man spart aber bei der direkten Kühlung die Wärmeaustauscher, so dass im Endeffekt die direkte Kühlung vorteilhafter sein kann. Tatsächlich verwendet man in der Technik beide Reaktorformen.

Es soll nun gezeigt werden wie ein Reaktor mit direkter Kühlung optimiert werden kann. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf den Fall mit nur zwei Stufen. Im Bild ist das Umsatz-Temperatur-Diagramm eines solchen Reaktors dargestellt. Die Gerade A_1E_1 gibt den Temperatur und Umsatzanstieg in der ersten Stufe wieder. Die Gerade E_1A_2 entspricht der Zumischung von Kaltgas mit der Temperatur T_z nach der ersten Stufe. Die Gerade A_2E_2 entspricht dem Anstieg von Temperatur und Umsatz in der zweiten Stufe. In Wirklichkeit handelt es sich nicht streng um Gerade. Das kann man auch mathematisch berücksichtigen. Die geringen Abweichungen sollen aber hier vernachlässigt werden.

Um einen Optimalreaktor zu konstruieren geht man so vor:

1. Man wählt eine Anfangstemperatur T_{a1} und macht den ersten Abschnitt so gross, dass die Bedingung*

$$I'_1 = \frac{1}{T_{a1} - T_z} \left(\frac{\eta_{e1} - \eta_{a1}}{v_{e1}} - I_1 \right) \quad (1)$$

erfüllt ist.

2. Die Menge des zugeführten Kaltgases wird so bestimmt, dass

$$v_{e1} = v_{a2} \quad (2)$$

ist. D.h., die Endgeschwindigkeit (Reaktionsgeschwindigkeit) des ersten Abschnittes muss gleich sein der Anfangsgeschwindigkeit des folgenden Abschnittes (vgl. Abb.).

3. Der zweite Abschnitt wird so gross gemacht, dass die Bedingung

$$I'_1 + I'_2 = 0 \quad (3)$$

erfüllt ist.

Auf diese Weise erhält man einen optimalen Reaktor, d.h., der Endumsatz wird mit einer Mindestmenge Katalysator (Summe der Mengen in beiden Abschnitten) erreicht. Wählt man die Anfangstemperatur T_{a1} tiefer, dann erhält man einen Optimalreaktor mit höheren Umsatz und entsprechend grösserer Katalysatormenge. Das umgekehrte tritt ein wenn man T_{a1} tiefer wählt. Auf diese Weise kann man Kurven, ähnlich denen die in den Abb. 8-11 gezeigt sind erhalten.

Der Fall der indirekten Kühlung ist in den Gleichungen (1)-(3) enthalten. Setzt man nämlich formal $T_z = -\infty$, dann wird die Gerade E_1A_2 im Bild horizontal, wie es bei der indirekten Kühlung

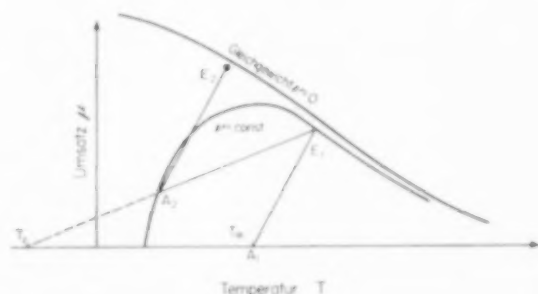


Abb. 1.

*Die Integrale I_1 , I'_1 und I_2 , I'_2 sind die über den ersten bzw. zweiten Abschnitt erstreckten Integrale

$$I = \int_{\eta_a}^{\eta_e} \frac{d\eta}{v} \text{ bzw. } I' = \int_{\eta_a}^{\eta_e} \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) d\eta$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist als Funktion des Umsatzes η und der Temperatur T aufzufassen.

Im allgemeinen ist (wie im Bild angenommen) $\eta_{a1} = 0$.

Addition

der Fall ist. Ferner gehen dann die Optimalbedingungen (1) und (3) in die bekannten Optimalbedingungen für indirekte Kühlung (vgl. [8]) über:

$$I'_1 = 0 \quad , \quad I'_2 = 0$$

Die Optimalbedingung (2) gilt von vornherein in beiden Fällen.

Es kann vorkommen, dass man Gl. (1) nicht erfüllen kann. Das zeigt dann an, dass in dem speziellen Fall, die Nachteile der Frischgaszufuhr die Vorteile überwiegen. D.h., ein einfacher Reaktor ist dann vorteilhafter als ein Reaktor, der aus zwei Stufen besteht. Insbesondere tritt dieser Fall auf, wenn die Frischgastemperatur T_z zu hoch ist.

DISCUSSION

Dr. KRUYER: Instead of two or more adiabatic reactors in series, one may use an adiabatic reactor with heat exchange as is used, for instance, in the ammonia synthesis.

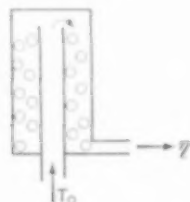


Fig. 1.

Calculations on the latter type of reactor have been performed by VAN HEERDEN (*Industr. Engng. Chem.* 1953 45 1242). Extending these calculations the following results have been obtained. When the height of a heat transfer unit is constant over the length of the bed, then the curves of the yield versus inlet temperature (analogous to the curves in your Fig. 7) are of the shape:



Fig. 2.

When the height of a transfer unit in the lower half of the bed is double that of the upper half, the said curves have the shape:

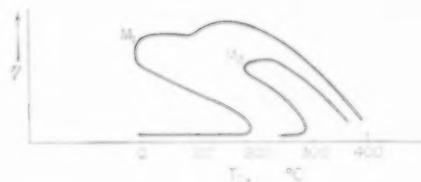


Fig. 3.

Contrasted with your curves in Fig. 7, the curves for the adiabatic reactor with heat exchange show three characteristic features. Firstly, there is a range with three yield values at a given inlet temperature, but only the highest yield at a given temperature represents stable conditions.

Secondly, in this range the yield is practically independent of the inlet temperature. Thirdly, the decreasing yields at high inlet temperature do not coincide for different weights M of catalysts ($M_1 > M_2$).

Professor KÜCHLER (schriftlich eingesandt): Die von Herrn Horn und Herrn Krüyer in den obenstehenden Diskussionsbemerkungen behandelten Reaktortypen bzw. Arten der Reaktionsführung stellen zwei Beispiele aus der grossen Zahl anderer möglicher dar, für die Optimalberechnungen nutzbringend durchgeführt werden können. Im übrigen sieht man an diesen beiden Beispielen, dass die Art der Reaktionsführung je nach der speziellen Reaktion, auf die sie angewendet werden soll, Vorteile und Nachteile haben kann.

Zum Beispiel wird die Kühlung durch Frischgas im allgemeinen eine schlechtere Raumzeitausbeute liefern, aber den Aufwand für die Temperaturführung erheblich herabsetzen. Umgekehrt ist es bei der Reaktionsführung, die von Herrn Krüyer behandelt wurde; dabei ist die Raumzeitausbeute günstiger, aber der Aufwand für die Temperaturführung, vor allem bei Niederdruck-Reaktionen (wegen des breit gelagerten Kontaktes), höher.

VOL.
14
1961

SESSION B

SELECTIVITY AND OPTIMIZATION (I)

Chairman : Prof. Dr. E. WICKE

Secretary : Dr. Ir. D. VAN ZOONEN

OL.
14
961

VOL.
14
1961

B1. Instantaneous and overall reaction yields

K. G. DENBIGH

The Chemical Engineering Laboratories, University of Edinburgh, and Heriot-Watt College, Edinburgh 1

Abstract—The notions of instantaneous and overall reaction yields are developed more fully than in earlier papers. Experimental methods of determining instantaneous yields are described and also the method of using the results for calculating optimum reactor design. This is illustrated by reference to two examples, one concerned with a reaction of known kinetics and the other with a reaction whose mechanism is unknown.

Résumé—Dans cette communication les notions "rendements de réaction instantanés et totaux" sont étudiées de plus près qu'ailleurs. On décrit les méthodes expérimentales pour la détermination de rendements instantanés et aussi la méthode pour utiliser les résultats obtenus en calculant le projet d'un réacteur optimum. A titre d'illustration on donne deux exemples dont un est relatif à une réaction de cinétique connue et l'autre à une réaction dont le mécanisme est inconnu.

Zusammenfassung—Das Problem der momentanen und gesamten Reaktionsausbeuten wird in diesem Bericht eingehender behandelt als in früheren Veröffentlichungen. Es werden experimentelle Methoden zur Bestimmung momentaner Ausbeuten und gleichfalls eine Methode zur Verwertung der Ergebnisse beim Entwurf eines optimalen Reaktors beschrieben. Zur Verdeutlichung wird auf zwei Beispiele hingewiesen; das eine bezieht sich auf die Reaktion von bekannter Kinetik, während es sich bei dem anderen Beispiel um einen Fall mit unbekanntem Reaktionsmechanismus handelt.

INTRODUCTION

IN THE production of chemicals the percentage of reagent converted to the desired product (i.e. the reaction "yield") is often one of the most decisive economic factors. The yield may be less than 100 per cent for several reasons:

- (i) insufficient duration of reaction;
- (ii) the attainment of a state of thermodynamic equilibrium, commonly but somewhat erroneously described as the "reversibility" of the reaction;
- (iii) the occurrence of wasteful side reactions or consecutive reactions.

The third of these is the subject of the present paper and is particularly important as a cause of low yield in the production of organic substances. Here it is the exception rather than the rule for the reagents to be capable of only a single reaction. More frequently, unwanted by-products (CO_2 , tarry matter, etc.) are obtained, or the desired product may itself undergo further reaction, as for example, when a desired mono-chloro compound

is accompanied also by di- and tri-chloro compounds.

In such instances it is evidently the relative speeds of the useful and wasteful reactions competing with each other which determines the yield of the desired product. Moreover this ratio of speeds may vary during the course of reaction, on account of the change of composition. An achieved yield of, say, 80 per cent, does not necessarily mean that 0.8 mole of desired product is obtained for every mole of reagent throughout the duration of reaction; the yield may have been as high as, say, 95 per cent during the early stages, falling to, say, 75 per cent in the later stages, the measured value being a weighted average. (Alternatively the yield may increase during reaction).

It follows that an important feature of this kind of reaction is that the achieved yield is very sensitive to the prevailing conditions. Disconcerting differences between batchwise and continuous operation may be experienced, due to the difference in history of the reacting system.

For the discussion of such reactions the concepts of "instantaneous" and "overall" yields were

previously put forward (DENBIGH [2, 3]). The purpose of the present paper is to show the relationship between these two definitions of yield (which might also be called "differential" and "integral" respectively) and their application to reactor design.

SOME FORMAL RELATIONS

Let it be supposed that the useful reaction is of the form



where X is the desired product, A and B are the reagents and α, \dots, ϕ are stoichiometric coefficients. If A and B are added to the system in stoichiometric proportions a satisfactory definition of the yield of X will be the same whether it is computed relative to A or B . A more general situation however is where one of the reagents is added in excess and the yield of X will then be computed relative to the other. Let the latter be component A and suppose that at any instant $d(A)$ moles of A react and give $d(X)$ moles of X (together with a quantity of undesired substances by alternative reactions) then the instantaneous yield will be defined as

$$\phi = \frac{\alpha d(X)}{x d(A)} \quad (1)$$

(where α/x is the stoichiometric factor essential to making ϕ equal to unity if the wasteful reactions could be suppressed). In general ϕ may be expected to depend on the concentrations of the various species (as well as on temperature) and its value will change as reaction proceeds.

The overall yield, which is the economically significant quantity, may be defined either as

$$\Phi' = \frac{\alpha (X)}{x (A)_r} \quad (2)$$

or as

$$\Phi = \frac{\alpha (X)}{x (A)_t} \quad (3)$$

where (X) is the amount of X formed over the duration of reaction, $(A)_r$ is the amount of A which has actually reacted and $(A)_t$ is the total amount introduced into the system. The two definitions are identical if *all* A reacts, but (3) is the more

appropriate if, at the end of reaction, there remains some unreacted reagent which is not recoverable. Conversely (2) might be preferred if this material is recoverable.

Consider a batchwise reaction, or a continuous reaction under conditions where piston flow may be assumed (ideal tubular reactor). Rearranging (1) and integrating over the duration of reaction, the total amount of product formed by the end of the process is

$$(X) = \frac{x}{\alpha} \int_0^{(A)_r} \phi d(A) \quad (4)$$

Hence, combining (2) and (4), the overall yield as obtained in a batchwise or ideal tubular reaction process, is seen to be an integral over the instantaneous yields:

$$\Phi'_{BT} = \frac{1}{(A)_r} \int_0^{(A)_r} \phi d(A) \quad (5)$$

Alternatively, using the definition (3) of the overall yield,

$$\Phi_{BT} = \frac{1}{(A)_t} \int_0^{(A)_r} \phi d(A) \quad (6)$$

Consider now the same reaction carried out in a series of continuous stirred tank reactors (C.S.T.R.) in series. Over a given period of time let the amounts of A reacting in the first, second, etc., tanks be $\Delta(A)_1, \Delta(A)_2$ etc. moles. If the tanks may be assumed perfectly mixed and in a stationary state, the $\Delta(A)_1$ moles reacting in the first tank will, by (1), give rise to $\phi_1 \Delta(A)_1 x/\alpha$ moles of X where ϕ_1 is the yield characteristic of the stationary conditions obtaining in this vessel. Similarly with regard to the second, etc. and the total amount of useful product obtained from all n tanks is

$$(X) = \frac{x}{\alpha} \sum_{i=1}^n \phi_i \Delta(A)_i \quad (7)$$

which is the analogue of (4). The overall yield as obtained from the C.S.T.R. is obtained by combining (7) with either of the definitions (2) or (3):

$$\Phi'_C = \frac{1}{(A)_r} \sum_{i=1}^n \phi_i \Delta(A)_i \quad (8)$$

$$\Phi_C = \frac{1}{(A)_t} \sum_{i=1}^n \phi_i \Delta(A)_i \quad (9)$$

These expressions, the analogues of (5) and (6), show that the overall C.S.T.R. yield is a summation of the stationary yields characteristic of the various tanks, weighted according to the amount of reaction in each. The concept of instantaneous yield thus provides the logical connexion between the overall yields obtainable by the different types of process. It will be shown later that the C.S.T.R. yield may be either greater or less than the batchwise or tubular process yields, according to circumstances.

The use of concentrations in place of the quantities (A) , $(A)_t$, etc. may often be more convenient, especially in cases where the kinetics of the reactions are fully known. Provided the volume does not change significantly during the course of the reaction and provided that no further A is added after the beginning, equations (5), (6), (8) and (9) can be readily transformed to the following:—

$$\Phi'_{BT} = -\frac{1}{a_0 - a_f} \int_{a_0}^{a_f} \phi \, da \quad (10)$$

$$\Phi_{BT} = -\frac{1}{a_0} \int_{a_0}^{a_f} \phi \, da \quad (11)$$

$$\Phi'_C = -\frac{1}{a_0 - a_f} \sum_{i=1}^n \phi_i (a_i - a_{i-1}) \quad (12)$$

$$\Phi_C = -\frac{1}{a_0} \sum_{i=1}^n \phi_i (a_i - a_{i-1}) \quad (13)$$

where a is the momentary concentration of A , a_0 is its initial value (or, in the case of the C.S.T.R., the value it would have in the first tank with the given feed rates if no reaction occurred) and $a_f (= a_n)$ is its final value at the end of the process.

The use of molar or weight ratios may be more useful in other cases. Let it be supposed, for simplicity, that there is no solvent and also that no reaction products are present in the initial state. The latter thus contains A and B only. At any later instant the composition is completely determined by (a) the ratio

$$\rho_t = (A)_t / (B)_t \quad (14)$$

of the total amounts of A and B introduced into the system; (b) any measure of the extent of the reaction. If, at a given instant, (A) is the total amount of A which has reacted, the degree of reaction could be defined either by the ratio

$(A) / (A)_t$, or more conveniently by

$$\rho = (A) / (B)_t \quad (15)$$

Thus

$$\phi = \phi(\rho, \rho_t, T) \quad (16)$$

where T is the temperature. (Total pressure would also be an independent variable in gas reactions).

From (15)

$$d(A) = (B)_t \, d\rho \quad (17)$$

and hence substituting (14) and (17) in (5) and (6):

$$\Phi'_{BT} = \frac{1}{\rho_r} \int_0^{\rho_r} \phi \, d\rho \quad (18)$$

$$\Phi_{BT} = \frac{1}{\rho_t} \int_0^{\rho_r} \phi \, d\rho \quad (19)$$

where

$$\rho_r = (A)_r / (B)_t \quad (20)$$

and is the value of ρ at the end of reaction (and is equal to ρ_t if all A reacts).

In the case of the C.S.T.R. the value of the ratio defined by (15) at the k 'th tank is

$$\rho_k = \frac{1}{(B)_t} \sum_{i=1}^k \Delta(A)_i \quad (21)$$

Hence

$$\left. \begin{aligned} \Delta(A)_1 &= (B)_t (\rho_1 - 0) \\ \Delta(A)_2 &= (B)_t (\rho_2 - \rho_1) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

etc.

Substituting (14), (20) and (22) in (8) and (9):

$$\Phi'_C = \frac{1}{\rho_r} \sum_{i=1}^n \phi_i (\rho_i - \rho_{i-1}) \quad (23)$$

$$\Phi_C = \frac{1}{\rho_t} \sum_{i=1}^n \phi_i (\rho_i - \rho_{i-1}) \quad (24)$$

where $\rho_0 = 0$ and $\rho_n = \rho_r$. These equations will be made use of at a later stage.

THE DETERMINATION OF INSTANTANEOUS YIELD

In order to make practical use of the formal relationships of the previous section, it is necessary to know the changing value of the instantaneous yield during the course of reaction. In cases where the kinetics of the useful and wasteful reactions are sufficiently known, ϕ can be calculated as a function of the composition or the time, together

with the velocity constants. Consider for example the pair of competing reactions



where X is the desired product and Z is not desired. Suppose, for simplicity, that B is in large excess and that the rate of the X -forming reaction varies as the square of the concentration of A and the rate of the Z -forming reaction varies as its first power. Assuming negligible volume change in the reaction

$$\frac{dx}{dt} = Ca^2; \quad \frac{dz}{dt} = C'a \quad (25)$$

where a , x and z refer to concentrations and the C 's include the velocity constants together with some function of the approximately constant concentration of B . From these equations it follows that the instantaneous yield is given by

$$\begin{aligned} \phi &= -\frac{2dx}{da} = \frac{2dx}{2dx + dz} \\ &= \frac{2Ca}{2Ca + C'} \end{aligned} \quad (26)$$

By substituting (26) in (10)–(12) the overall yield may be worked out analytically. This was done for the case of a batch or tubular reaction process in an earlier paper (DENBIGH [3]). The corresponding treatment for a C.S.T.R. depends on using also the mass balance equations for the individual tanks in order, finally, to express the yield as a function of the individual mean residence times. The procedure will be illustrated later on a different set of reactions for which the algebra is less unwieldy.

In many cases of practical interest, however, the kinetics of the reactions may be unknown. This does not impair the usefulness of the formal relations provided that ϕ can be measured experimentally.

One important experimental method depends on the fact that, when reaction is carried out in a C.S.T.R. consisting of only a single tank, the instantaneous yield, characteristic of the conditions prevailing in this tank, is equal to the measured overall yield. This follows logically from (8),

$\Phi'_C = \phi$, though it is obvious enough. This method was adopted by the author and his colleagues in some hitherto unpublished wartime work on a nitration reaction to be discussed in more detail later. Using a small single stage C.S.T.R. in the laboratory, yield measurements were obtained from a large number of experimental runs, each corresponding to a different set of stationary conditions in the tank. The instantaneous yield ϕ was thus obtained graphically as a function of temperature and the ratio of the two reagents.

It should be noted that for accurate application of this method the relevant overall yield must be computed relative to the amount of reagent which reacts rather than to the total amount introduced into the vessel (i.e. the Φ' definition, and not Φ). Since there is inevitably a by-passing loss from a single C.S.T.R., this involves the experimental determination of the amount of unreacted reagent in the outflow.

A second method for the experimental determination of instantaneous yield can be based on the overall yields obtained from batchwise experiments carried out over the range of the variables. Consider for example a reaction for which ϕ is adequately defined by the three variables ρ , ρ_i and T , as in (16). A series of experiments carried out at constant ρ_i and T , but for varying duration, will give the overall yield as a function of ρ —or rather of ρ_r . From (18) it follows that

$$\frac{d(\rho_r \Phi'_{BT})}{d\rho_r} = \phi_r \quad (27)$$

Thus if the product $\rho_r \Phi'_{BT}$ is plotted against ρ_r the gradient at any point is equal to the value of the instantaneous yield at this particular degree of reaction and for the given values of ρ_i and T . (Of course the amount of unreacted reagents at the given reaction time must be determined experimentally, as well as the amount of product). The experiments could then be repeated for different values of ρ_i and T .

However, in the case of sufficiently rapid reactions, what is normally obtained experimentally is the yield when all the reagent has been used up. In this instance ρ_r becomes equal to ρ_i and (16) reduces to :

$$\phi = \phi(\rho_i, T).$$

Therefore by doing experiments over a series of values of ρ_t , the value of the instantaneous yield at any point over the range can be obtained by taking the gradient of $\rho_t \Phi'_{BT}$ plotted against ρ_t (for a chosen value of T).

THE POLICY FOR OPTIMUM DESIGN

For a given initial mixture, the state of a reacting system at any later instant is fully determined by the extent of reaction, together with the temperature and pressure. Assuming for the moment that the two latter are held constant, the value of ϕ can evidently be plotted for the given mixture, as a function of the former variable, and this can be chosen as the fraction of one of the reagents that has reacted; or as the ratio ρ of (15); or as the concentration of reagent; or finally as the time itself, though this is less convenient in the present connexion.

Whichever choice is made, the plot will be referred to as the ϕ curve. Typical of such is Fig. 1* where ϕ is shown as a function of $(A)/(A)_r$, the fraction of total reagent which has reacted.

Considering first the case of a batchwise or ideal tubular reaction process, the trajectory of reaction is from left to right, as shown by the arrow, and it follows immediately from previous equations that the overall yield is determined by the area under the curve up to the chosen value of the final amount reacted, as measured by the quantity $(A)_r$. For example from (6)

$$\Phi_{BT} = \int_0^{(A)_r} \phi \frac{d(A)}{(A)_t}$$

and the area can be readily determined graphically (if not by direct integration). Thus a knowledge of the ϕ curve can be useful in economic studies of a batchwise or tubular reaction process, in relation to the optimum duration of reaction.

However, a more interesting subject for present discussion is the "maximization of rectangles" involved in the optimum design policy for a C.S.T.R. For the latter it is not the area under the ϕ curve which determines the overall yield,

*The curve shown corresponds to the competing reactions $2A + B = X + Y$ and $A + B = Z$, as discussed previously, and has been plotted from (26) for an arbitrary value of $C'/2Ca_0$ equal to 0.5.

but rather the area of a set of rectangles equal in number to the number of tanks, each of them touching the ϕ curve at an upper corner. Consider, for example, (9) as applied to a set of three tanks:

$$\Phi_C = \phi_1 \frac{\Delta(A)_1}{(A)_t} + \phi_2 \frac{\Delta(A)_2}{(A)_t} + \phi_3 \frac{\Delta(A)_3}{(A)_t},$$

and this is seen to be the area of the three rectangles shown shaded in Fig. 1, the height of the first being ϕ_1 , its width $\Delta(A)_1/(A)_t$, and so on.

Whenever ϕ diminishes steadily with increasing degree of reaction, as in the case of Fig. 1, comparison of the areas beneath the curve and beneath the stepwise construction shows clearly that the C.S.T.R. gives a considerably smaller overall yield, for otherwise identical operating conditions, than is obtained by a batchwise or ideal tubular process. Physically this is because the reagent concentration is inevitably lower in the C.S.T.R. where, in each vessel, the inflow is mixed in with the already reacted material. This can be of importance in explaining what may appear as a disappointing industrial yield when a chemical process, originally studied batchwise in the laboratory, is translated to a C.S.T.R. on the plant scale.

There are, however, two methods by which the performance of the C.S.T.R. could be improved in this situation. The most obvious is by increasing the number of tanks in series whereby the area of the rectangles approaches more closely the area under the curve. Capital costs, however, set a limit to this possibility. The second method, for a fixed number of tanks, is to choose the relative amounts of reaction taking place in each in such a way as to maximize the area of the rectangles.

Even though the point R farthest to the right in Fig. 1 be regarded as fixed (i.e. fixed value of $\Delta(A)_1 + \Delta(A)_2 + \Delta(A)_3$, the total amount of reagent reacting, as determined by the overall capacity of the C.S.T.R.) the points P and Q can be chosen so as to obtain three rectangles of largest area. This is the optimum design policy and what it corresponds to in practice is the control of the relative amount of reaction by either: (a) appropriate choice of the relative volumes of the tanks in series, or (b) a suitable feed splitting arrangement whereby the total feed of reagent A would be divided between the tanks (the entire feed of the

other being to the first). The second of these is the more useful in cases where the reaction is so fast that variation in the relative sizes of the tanks as a means of controlling the relative amount of reaction, would be inconvenient.

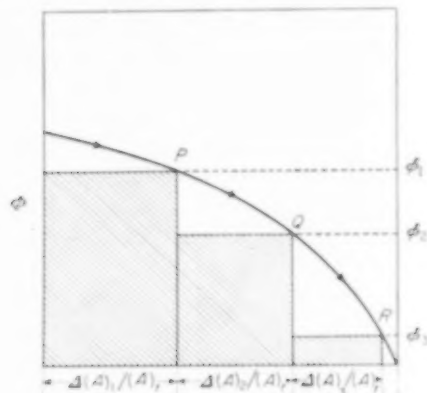


FIG. 1. Comparison of batch and C.S.T.R. yields.

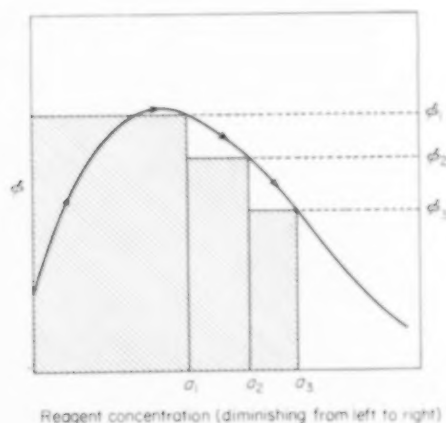


FIG. 2. A yield curve with a maximum.

Yield curves of the type of Fig. 1 are however by no means universal; instead the value of ϕ may increase with the progress of reaction, or it may pass through a maximum or minimum.* The important case of a maximum is shown in Fig. 2 where, by way of a variation, ϕ is taken as a function of the reagent concentration, in place of the

*A instructive example which shows why a maximum may occur is provided by Illustration 4 in a recent paper by TRAMBOUZE and PIRET [7], although these authors do not use their example for this purpose.

ratio $(A)/(A)_i$. As follows from (10) and (11), the overall yield obtainable from a batchwise or tubular reaction process is the area under this curve (up to the final concentration, a_f , as determined by duration), divided by either a_0 or $(a_0 - a_f)$, according to the chosen definition. The corresponding yield obtainable from a three-stage C.S.T.R. is given by (12) or (13). The latter, written out in full, for a three-stage system is

$$\Phi_C = \frac{1}{a_0} \{ \phi_1 (a_0 - a_1) + \phi_2 (a_1 - a_2) + \phi_3 (a_2 - a_3) \}$$

and the overall yield is the area of the shaded rectangles divided by a_0 .

In this instance the overall yield obtainable from a suitably designed C.S.T.R. can evidently exceed that obtainable from a batchwise or tubular reaction process. What is required, in order to maximize the area of the rectangles, is a relatively large first tank, obtaining as much as possible of the total reaction under stationary conditions close to that at which ϕ has its highest value (actually a little to the right of it) and using additional tanks only for the purpose of bringing the concentration down to the required terminal value $a_3 (= a_f)$. Informed chemical engineering design can therefore, in the case of a ϕ curve of this type, result in industrial yields greater than are achievable batchwise in the laboratory.

So far the temperature and pressure have been assumed constant. Approximate constancy of pressure must usually be adopted as a matter of convenience and, in any case, variation of pressure has only a small effect on liquid phase reactions. The temperature, however, should be regarded as an important independent variable. A deliberate and controlled change in its value may have very beneficial effects on the yield of many organic reactions, as shown in an earlier paper (DENBIGH [4]).

Any complete treatment of the maximization of overall yield should therefore include an experimental determination of the instantaneous yield ϕ as a function of temperature, T , as well as of the composition variables. Let the extent of reaction be denoted ξ , where this may stand for (A) , or any of the other previous choices, such as the concentration, or the ratio ρ . For a given

initial mixture of the reagents, ϕ can evidently be represented as a surface in the three-dimensional ϕ, ξ, T space. For a batchwise or ideal tubular reaction process, the trajectory of reaction is a curve on this surface, terminating at the chosen degree of reaction, and determined by the chosen variation (or constancy) of temperature. This temperature variation should evidently be made in such a way that the area under this curve projected on to the ϕ, ξ plane, is a maximum, since it is this area which determines the overall yield, in accordance with the preceding equations. The mathematics are by no means easy and so far as the author is aware, no examples of competing reactions in batch or tubular reactors have yet been treated in this way.

Turning to the case of the C.S.T.R., the trajectory of reaction is now stepwise, touching a curve on the ϕ surface at the points corresponding to the extent of reaction in each tank. As follows from the previous equations, the overall yield is determined by the area beneath this stepwise construction projected on the ϕ, ξ plane. In this instance there are two interrelated problems of optimization: (a) the relative amount of reaction in the various tanks, as discussed above; (b) the choice of their temperatures, as discussed in the earlier paper [4], where it was shown that large increases in yield can be obtained. This latter aspect, though it is regarded as very important, will not be discussed further here*.

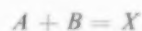
TWO EXAMPLES

So far the main independent variable has been taken as the variable which measures the extent of reaction and the latter has the advantage that its use leads to the foregoing simple geometric interpretations of the overall yield. More frequently however it is either the overall duration of reaction or the excess of one of the reagents which is the true independent variable in an economic sense. The procedure of "maximization of rectangles" in terms of such variables will now be discussed by use of two examples. The temperature (and pressure) will be assumed constant.

*In a very recent paper [1], ARIS has shown how it is possible to deal with both aspects of optimization simultaneously, by use of the methods of dynamic programming.

Example 1. A reaction of known kinetics

Here will be discussed an example for which the kinetics are completely known and are first order. The chosen example is the two successive reactions:



as occurs for example in chlorination, and other processes of successive substitution. X corresponds to the mono-substituted compound and is taken as the desired product. Y , corresponding to di- or higher substituted products is not desired. The rates of the first and second reactions will be taken as proportional to the concentrations of A and X respectively, the substituting agent B being supposed to be in such a large excess that its concentration is effectively constant. Aspects of this reaction scheme have been discussed previously by MACMULLIN [5] and by the author [2] but the new aspect now to be considered is the optimum relative size of the vessels in a multi-tank C.S.T.R.

From the given assumptions concerning the kinetics, together with the supposition of negligible volume change,

$$\left. \begin{aligned} -\frac{da}{dt} &= Ca \\ \frac{dx}{dt} &= Ca - C'x, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

where the C 's include the velocity constants together with some function of the approximately constant concentration of B . Hence, dividing the one equation by the other, the instantaneous yield is given by

$$\phi = -\frac{dx}{da} = 1 - rx/a \quad (29)$$

where $r = C'/C$. Hence (13) may be written

$$\Phi_C = -\frac{1}{a_0} \left\{ \left(1 - \frac{rx_1}{a_1} \right) (a_1 - a_0) + \dots + \left(1 - \frac{rx_n}{a_n} \right) (a_n - a_{n-1}) \right\} \quad (30)$$

The mass balance equations for the i 'th tank for A and X are:

$$\left. \begin{aligned} a_{i-1} &= a_i + t_i C a_i \\ x_{i-1} &= x_i - t_i C a_i + t_i C' x_i \end{aligned} \right\} \quad (31) \quad t_i > t_{i-1}, \text{ i.e. the tanks should increase in capacity from the first onwards.}$$

where t_i is the mean residence time. By use of these equations the concentrations a_i and x_i can be eliminated from (30), being replaced by t_1, t_2 etc. as the independent variables. This is the appropriate choice when the subject of interest is the set of residence times giving highest yield.

Making this substitution and differentiating Φ_C with respect to t_1, t_2 , etc., it may be shown that the highest yield is obtained when these times are equal:

$$t_1 = t_2 = t_3 \text{ etc. } (= t) \quad (32)$$

and the optimum value of this time t may be worked out in terms of the velocity constants*. For a C.S.T.R. consisting of only a single tank it is equal to $(CC')^{-1/2}$, for one of two tanks it is given by the solution of

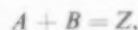
$$3CC' t^2 + CC' (C + C') t^3 = 1 \quad (33)$$

and for one of three tanks by the solution of

$$p^4(s-1) + p^2(p+s)(s-1)^2 + ps^2(1-2s) + s^3 = 0 \quad (34)$$

where $p = 1 + Ct$, $s = 1 + C't$.

Although in this instance the tanks should therefore be of equal capacity, this is by no means always the case and would not be so if the wasteful and useful reactions were not of the same order. In the example of the two reactions



discussed previously, where the instantaneous yield is given by (26) and is higher the greater the concentration of the reagent A , the optimum yield, for a fixed total time of passage, is obtained when

*Note that in this example there is not only a certain optimum ratio, equal to unity, of the mean residence times, but also an optimum value of the total residence time. This is because the concentration of X passes through a maximum and then diminishes.

Example 2. A reaction of unknown kinetics

An experimentally determined ϕ curve can be of great help in design, even though the kinetics and mechanism of the reaction may be unknown. An example studied by the author and his co-workers† during the war was the nitration of hexamethylene-tetramine ("hexamine") to form the explosive cyclonite (also known as hexogen and R.D.X.). The direct nitration—more correctly "nitrolysis"—is normally carried out with 97–100 per cent nitric acid and at 25 °C gives a batchwise yield of cyclonite not exceeding 79 per cent, due to the occurrence of side reactions. The yield is very sensitive to the ratio of the amount of hexamine which has reacted to the amount of acid. This is probably due to the influence of the effective concentration of the nitrating medium: nitric acid is used up and water is formed with the result that, as each successive increment of hexamine reacts, the acid becomes progressively more dilute. With increasing dilution the instantaneous yield is found first to increase a little and subsequently to fall steeply. This implies the need for a considerable excess of nitric acid, in order to prevent its concentration falling to too low a value.

Reaction is fairly fast and, as a result, it is not the duration of reaction which is of economic interest. What is important is the value of the overall yield Φ , as a function of the amount of excess acid needed to attain it.

Adopting the previous notation (but using weight ratios in place of molar ratios) let $(A)_t$ and $(B)_t$ be the overall quantities of hexamine and of HNO_3 respectively, used in the process, and let (A) be the quantity of hexamine which has reacted at a given stage. Defining as before

$$\rho = (A)/(B)_t$$

$$\rho_t = (A)_t/(B)_t,$$

then the instantaneous yield might be expected to be a function, as in (16), of ρ and ρ_t , together with

†Especially Dr. J. D. JOHNSON and Messrs. E. R. ADAMS, D. B. HONEYBORNE and I. S. NIXON.

Table 1

Final ratio ρ_f	0.04	0.08	0.10	0.111	0.125	0.143
Reciprocal of ρ_f	25	12.5	10	9	8	7
Experimental batch yield	0.74	0.79	0.78	0.76	0.72	Ca 0.6
Calculated batch yield	0.72	0.76	0.76	0.74	0.72	0.67

the temperature*. However, in this instance, only the former is a significant variable; hexamine is a solid substance and the amount which has not yet reacted, at a given moment, does not affect the composition of the nitrating medium. Thus ϕ is a function of ρ and T only.

These instantaneous yields were determined, as previously described, by use of a small single-stage C.S.T.R. in the laboratory. The results, as obtained at 25°C and for a feed acid of 98.5 per cent, are

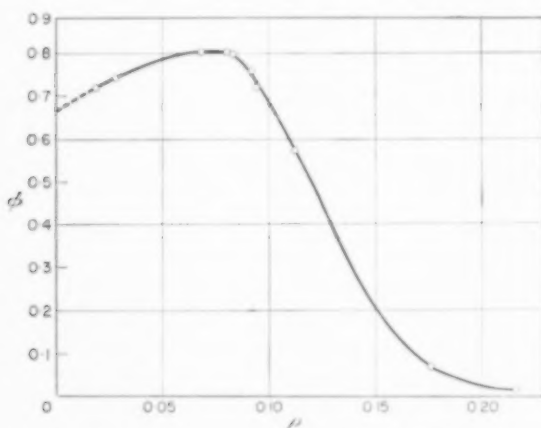


FIG. 3. The instantaneous yield in the formation of cyclonite.

shown in Fig. 3. These are probably a little lower than the true values; although reaction was fast, there was inevitably a certain loss of incompletely reacted material. This could not readily be estimated, but was probably fairly small, the mean residence time in the C.S.T.R. being chosen sufficiently large in relation to the reaction rate.

*Strictly speaking, the water content of the initial acid is also a variable, since, unless this acid is 100 per cent, there are three substances present initially. However it will be assumed in what follows that the initial acid is always the same and all quoted results apply to a concentration, before reaction, of 98.5 per cent (wt.).

This source of error somewhat limited the accuracy with which the present results could be used for the prediction of batch yields, by use of (19). Nevertheless the comparison with measured batch yields is fairly good, as may be seen in Table 1. Here the calculated results are obtained by measurement of the area under Fig. 3, up to any chosen terminal value, ρ_f , of the ratio*.

Considering now the shape of the ϕ curve in more detail, it will be seen that, as reaction proceeds (i.e. as ρ increases up to its chosen end value ρ_f), the instantaneous yield initially increases but subsequently falls rapidly. In chemical terms, the instantaneous yield has a maximum value at a certain small degree of dilution of the nitrating acid, but beyond this point any further dilution causes a large fall. In the economics of the process the desirability of a good overall yield must be offset against the need for not too small a value of ρ_f , i.e. not too large an excess of unused acid. For this reason it is necessary to proceed some way beyond the maximum of the ϕ curve.

Now in a single-stage C.S.T.R. the prevailing conditions are the *end* conditions (i.e. the reaction takes place in a "spent" acid), whereas in a batch process the acid changes to this condition progressively. Hence for end conditions much to the right of the maximum in Fig. 3, a single stage C.S.T.R. inevitably gives a much lower yield than is obtainable batchwise. For example, at a value of ρ of 0.111 [i.e. nine times as much acid as hexamine, by weight], the yield obtainable from a single-stage C.S.T.R. is only 58 per cent (from Fig. 3), whereas a batchwise reaction operating to the same final ratio gives a yield of 76 per cent (Table 1), being the integral of all the instantaneous yields up to the final condition. Much the same yield would be expected also from a tubular reactor.

*The loss of incompletely reacted material being unknown, ρ_f is assumed to equal ρ_r in the application of (19).

Nevertheless the C.S.T.R. offers certain advantages and especially the ease of temperature control so important in nitration reactions. The wartime problem was therefore to devise a C.S.T.R. system in such a way as to give as high a yield as possible. What was evidently desirable was for the acid concentration to fall only gradually to its terminal value through a number of stages. Yet the use of a C.S.T.R. consisting of several vessels in series was found in practice not to give much better results than a single stage. This was due to the high speed of reaction whereby the reaction tended to complete itself in the first vessel in the series. (Its capacity could not be unduly reduced due to the need for adequate heat transfer surface).

The solution to the problem of obtaining good yield in a C.S.T.R. at an economic value of ρ_t was finally achieved by the expedient of dividing the feed of the hexamine. With all the acid added to the first vessel in series, the effect of introducing parts of the total hexamine feed to the second or third vessels, as well as to the first, was to cause the acid concentration to fall progressively in the desired manner. This technique was eventually used in production and some of the plant details are described in a paper by SIMMONS, FORSTER and BOWDEN [6].

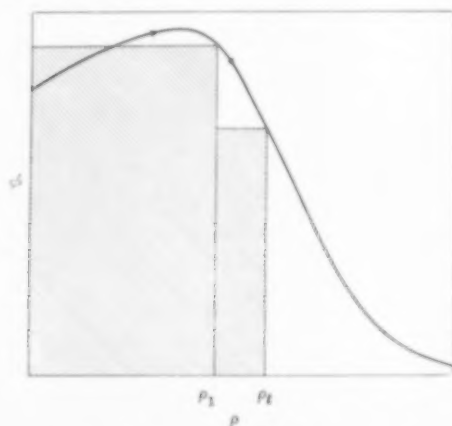


FIG. 4. A two-stage C.S.T.R. process.
(N.B. The rectangles shown are not an optimum choice) The arrows indicate the trajectory of a batch reaction.

The method of 'maximization of rectangles' will now be applied to the problem of the optimum

division of the hexamine feed. We shall first consider it as divided between the first and second tanks only. Equation (24) may therefore be written

$$\Phi_C = \frac{1}{\rho_t} \{ \phi_1 (\rho_1 - 0) + \phi_t (\rho_t - \rho_1) \} \quad (35)$$

where ρ_1 and ρ_t are the ratios of hexamine to acid at the first and second vessels respectively; ϕ_1 and ϕ_t are the corresponding values of the instantaneous yields, as read off from Fig. 3. This curve is reproduced in Fig. 4 which shows also a particular choice of the two rectangles whose area, divided by ρ_t , is equal to the overall yield, according to (35). For fixed value of ρ_t , as determined by the economics of acid recovery, ρ_1 should be chosen in such a way as to maximize the total area.

Putting $\partial \Phi_C / \partial \rho_1$ equal to zero, this optimum value is given by

$$\rho_1 = - \frac{(\phi_1 - \phi_t)}{\partial \phi_1 / \partial \rho_1} \quad (36)$$

Taking various trial values of ρ_1 and measuring the tangent $\partial \phi_1 / \partial \rho_1$, the value of ρ_1 which satisfies this equation can be determined. For a value of $\rho_t = 0.111$ (i.e. nine weight parts of acid to one of hexamine), the optimum occurs at $\rho_1 = 0.082$, just slightly to the right of the highest value of ϕ^* . It follows that a fraction equal to $0.082/0.111$, or 74 per cent, of the hexamine should be added to the first vessel and the remaining 26 per cent to the second. The expected value of Φ_C can then be computed from (35) and is 73 per cent. This is much higher than the previously quoted value of 58 per cent obtainable from a single stage C.S.T.R. and nearly as high as the 76 per cent obtainable by batchwise reaction. It was very satisfactory that pilot scale trials of this dual feeding process, carried out in 1944, gave a value of 71 per cent, in fair agreement with the predicted value.

Considering now the hexamine as divided between three vessels in series, the equation corresponding to (35) is

*In one of the author's earlier papers [3] it was implied incorrectly that the best performance could be obtained by adjusting conditions in the first vessel exactly to the peak of the yield curve. The present quantitative treatment shows that this is not quite the case.

$$\Phi_C = \frac{1}{\rho_t} \{ \phi_1 (\rho_1 - 0) + \phi_2 (\rho_2 - \rho_1) + \phi_t (\rho_t - \rho_2) \} \quad (37)$$

and the criteria for the best values of ρ_1 and ρ_2 are the equations:

$$\phi_2 - \phi_1 = \rho_1 \partial \phi_1 / \partial \rho_1 \quad (38)$$

$$\phi_t - \phi_2 = (\rho_2 - \rho_1) \partial \phi_2 / \partial \rho_2 \quad (39)$$

These can be solved by an iterative trial and error procedure*. A value of ρ_1 is guessed and the corresponding value of ϕ_1 and its tangent are taken from Fig. 3. Hence ϕ_2 is calculated from (38) and the corresponding values of ρ_2 and its tangent are taken from the figure. Finally ϕ_t is calculated from (39) and the corresponding value of ρ_t is read off. This will either undershoot or overshoot the desired value and the trial and error method is repeated, using a new value of ρ_1 , until exact agreement is obtained.

For a desired overall ratio ρ_t of 0.111 the numerical solution shows that the optimum values of ρ_1 and ρ_2 are 0.079 and 0.096 respectively. This corresponds to 71 per cent of the hexamine added to the first vessel, 16 per cent to the second and 13 per cent to the third. The expected overall yield, as calculated from (37), is 76 per cent, equal to the yield obtainable by batchwise reaction. So far as is known, no plant trials have been made in this country with a triple feed. The relatively small increment in the yield of hexamine, as compared to

double feed, may not be worth the extra complication in the mechanical arrangements.

Acknowledgement—The author is indebted to the Director of Ordnance Factories (Explosives) for permission to publish the information on cyclonite.

NOTATION

- A, B = reagents
 (A) = amount of A
 $(A)_r$ = amount of A which reacts
 $(A)_t$ = total amount of A introduced
 a = concentration of A
 a_0 = initial concentration of A or, for a C.S.T.R., the molar feed rate, divided by the volumetric outflow rate
 a_f = final concentration of A
 $(B)_t$ = total amount of B introduced
 C, C' = products of velocity constants and functions of constant concentrations
 k, k' = velocity constants
 n = number of C.S.T.R. vessels in series
 r = ratio C'/C
 t = time
 t_1, t_2 etc. = mean residence times in vessels of C.S.T.R.
 X, Y, Z = reaction products
 x, y, z = concentrations of X, Y, Z respectively
 (X) = amount of X
 $\alpha, \beta, \gamma, \phi$ = stoichiometric coefficients
 ξ = extent of reaction
 ρ = weight or molar ratio of A to B
 ϕ = instantaneous yield
 Φ' = overall yield relative to amount of reagent reacting
 Φ = overall yield relative to amount of reagent introduced

Subscripts

- BT = batch or tubular reaction process
 C = C.S.T.R. process

REFERENCES

- [1] ARIS R. *Chem. Engng. Sci.* In press.
- [2] DENBIGH K. G. *Trans. Faraday Soc.* 1944 **40** 352.
- [3] DENBIGH K. G. *Joint Symposium on Scaling-Up*. Institution of Chemical Engineers, London 1957.
- [4] DENBIGH K. G. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 125.
- [5] MACMULLIN R. B. *Chem. Engng. Progr.* 1948 **44** 183.
- [6] SIMMONS W. H., FORSTER A. and BOWDEN R. C. *The Industrial Chemist* 1948.
- [7] TRAMBOUZE P. J. and PIRET E. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1959 **5** 384.

*For advice on this I am indebted to Professor AITKEN, Mr. SMART and Mr. J. S. DENBIGH. An interesting graphical method, not described here, was given to me by Mr. D. D. MCGREGOR.

DISCUSSION

Mr. ZWIETERING : At the beginning of the 4th Section of your paper (The Policy for Optimum Design) you state that the instantaneous yield, ϕ , can in general be plotted as a function of one variable, e.g. the extent of reaction. This can be done indeed in the second example, where the kinetics are unknown. In the first example, however, (pp. 31-32) where the kinetic formulae are supposed to be known, and moreover very simple, this plot of ϕ cannot be drawn as ϕ is a function of both x and a (see equation 29). How can one determine from experiments whether the use of the ϕ -plot is admissible?

Dr. GRÜTTER : We think that Professor DENBIGH, in introducing the fundamental concepts of instantaneous and over-all reaction yields, has opened up a vast field with many new aspects.

As to what has been said on the optimization of multi-tank C.S.T.R. cascades the following points might be worth considering :

1. If the kinetics are known, the arithmetical maximization of an expression for the yield like for instance equation (30) on p. 31 (by replacing the concentrations by the residence times and subsequent differentiation with respect to these) can hardly be effected - or cannot be effected at all - for more than three vessels, as for a cascade of n stages the problem becomes n -dimensional.

2. Application of the graphical method (e.g. by weighing the area weights or by trying) as indicated by Prof. DENBIGH would seem only possible for simple reactions or in such cases when the reaction is determined by a single quantity. With complex reactions, as in Prof. DENBIGH's first example, the construction is not correct because the values of the differential yield referring to the individual vessels no longer fall on the ϕ curve of the same batch reaction. BILOUS and PIET [1] have shown that with such reactions - apart from a few special cases - it is not possible, starting from one and the same point in the concentration area, to obtain the same end product both by batch reaction and in the C.S.T.R. Thus the upper corners of the yield rectangle must necessarily fall outside the ϕ curve of e.g. Fig. 1. If the kinetics are unknown, therefore, the area of the reaction variables (at least in the area under consideration) should be experimentally determined with respect to the ϕ area, so that it is possible in each case to use the correct ϕ values for the maximization of the rectangle areas.

We are of opinion that in these cases a more rapid way to attain the purpose in view might be to examine the reaction kinetics, e.g. with the aid of the non-linear regression methods successfully applied by us in a similar case and subsequent optimization by means of dynamic programming [2].

It might also be considered whether perhaps an empirical method - like that of BOX-WILSON [3] - would be more economical.

[1] BILOUS O. and PIET E. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 480.

[2] GRÜTTER W. F. and MESSIKOMMER B. H., this Volume, p. 231.

[3] BOX G. E. P. and WILSON K. B. *J. Roy. Stat. Soc.* 1951 **B 13** 1.

Prof. DENBIGH (in reply to Mr. ZWIETERING and Dr. GRÜTTER) : Mr. ZWIETERING and Dr. GRÜTTER have made some very interesting remarks and I agree with most of what they have said. In certain passages in the paper (in the lines following equation (14) and in the first paragraph of the Section entitled "The Policy for Optimum Design") it is implied that a *single* measure of the extent of reaction is sufficient to specify the momentary composition of the system and in fact this is not always the case. In the consecutive processes $A \rightarrow X \rightarrow Y$, the relative speeds of the two reactions are determined by the concentrations of both A and X , and the range of concentrations attainable in a single C.S.T.R. with variable residence time is not the same as in a batch process, or in the later vessels of a multiple vessel C.S.T.R. In such instances I agree that one could not use instantaneous yields as measured experimentally in a single C.S.T.R. for the purpose of predicting the optimum design of a multiple C.S.T.R. by the graphical method of "maximization of rectangles."

Although this somewhat limits the usefulness of the graphical method, it remains applicable to situations where it is known that a single measure of the extent of the reaction is sufficient to determine the momentary composition of the system. This is the case in my second example where it appears, from our chemical knowledge of the reaction, that the instantaneous yield is largely determined by the momentary concentration of the nitrating acid and therefore by the ratio ρ . As regards my first example, I would agree that one could not apply the graphical method here; but it is not claimed in the paper that one could, and the treatment given is based on a complete mathematical analysis using the known kinetics.

In summary, I would say that in cases where the kinetics are fully known, there is no need to apply the graphical method. In cases where the kinetics are not fully known, I believe that the method can be very useful provided one knows enough about the chemistry of the system to be able to assert that the instantaneous yield is determined much more by the concentrations of the initial reagents than by the concentrations of any of the reaction intermediates. I am much obliged to Mr. ZWIETERING for a letter discussing the matter in detail.

Ir. HUIBERS and Dr. Ir. BOELHOUWER : With pleasure we read the interesting paper of Professor DENBIGH. His results can be extended by the results of the method for the characterization of the selectivity of chemical processes, introduced in 1957 by WATERMAN, WEBER and co-workers.* As known, the method deals with a study of the product distribution in chemical transformations. Three components A , B and C are distinguished in the reaction product, being, in first instance, unconverted starting material, desired products and by-products, respectively. Now, the result of a chemical transformation can be represented in a triangular

VOL.
14
1961

to differentiating the equation to the empirical hyperbola, as proposed by HUIBERS and BOELHOUWER.

in which y = part of the starting material converted to B
 x = part of the starting material converted to C
 a, b = characteristic parameters.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(1-2x)(a+bx) - b(x-x^2)}{(a+bx)^2} = \frac{a-2ax-bx^2}{(a+bx)^2}$$

Mr. BECK : You showed the policy to design an optimal set of n C.S.T.R.'s, if the instantaneous yield ϕ is measured as a function of, say, a concentration x .

The problem is reduced to that of the "maximization of rectangles" for which you suggested a trial method which indeed converges quickly.

I would like to show that in order to solve the problem a graphical method is possible too.

The condition for an optimal set of n reactors gives that the following n relations between the concentrations in each of three consecutive stages must exist :

which relations will be sufficient to solve the problem.

Although $\phi = \phi(x)$ is given analytically, an analytic solution of the n difference-differential equations is generally impossible, with the exception that ϕ is a linear function of x , as you showed in your first example.

If it is not possible to solve the problem analytically, the n equations offer a tool for a graphical construction. Fig. 1 shows this construction.

Prof. DENBIGH: The representation of the changing composition by means of a hyperbola, can be, I think, only an approximation to the true state of affairs and to an extent depending on the orders etc. of the successive reactions. However, in so far as the use of the hyperbola is a reasonable approximation, I would agree entirely with the remarks of Ir. D. Th. A. HUIBERS and Dr. Ir. C. BOELHOUWER. What they propose is very similar to my second experimental method for the measurement of the instantaneous yield where the value of ϕ is determined by the tangents to a plot of the measured over-all yield as obtained in batchwise (or tubular reaction process) experiments. This is equivalent

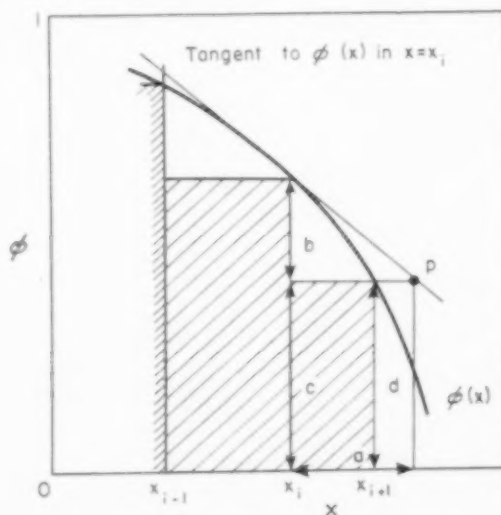


FIG. 1. Construction of the concentration x_{i+1} , if $\phi(x)$, x_i and x_{i+1} are given.

1. $a = x_i - x_{i-1} \therefore \text{point } P$
2. $b = -a \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x_i} = -(x_i - x_{i-1}) \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x_i}$
3. $c = f(x_i) - b = f(x_i) + (x_i - x_{i-1}) \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x_i}$
4. $d = c = f(x_i) + (x_i - x_{i-1}) \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x_i} = f(x_{i+1}) \therefore x_{i+1}$

*WATERMAN H. I. *De Igenieur* 1957 **69** Ch 87; *Chim. et Ind. Gén. chim.* 1959 **82** 99; WEBER A. B. R. Dissertation, Delft; WATERMAN H. I. and WEBER A. B. R. *J. Inst. Petrol.* 1957 **43** 315; BREIMER F., WATERMAN H. I. and WEBER A. B. R. *Ibid.* 1957 **43** 297; WATERMAN H. I., BOELHOUWER C. and CORNELISSEN J. *Anal. Chim. Acta* 1958 **18** 498; *Correlation between Physical Constants and Chemical Structure* p. 103 ff.; ELSEVIER, Amsterdam 1958; HUIBERS D. Th. A. Dissertation, Delft 1960; WATERMAN H. I., BOELHOUWER C. and HUIBERS D. Th. A. *Modern Outlines in Process Characterization*, Elsevier, Amsterdam 1960.

Discussion

To start the construction we have to choose a concentration x_1 in the first reactor. Whatever the choice may be a fixed value of the overall yield Φ and a fixed value of the exit concentration x_n at given n belongs to it. This provides

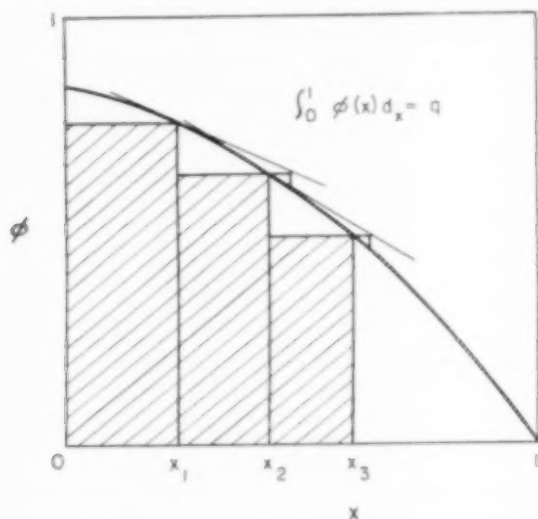


FIG. 2(a). Calculation of $\Phi(x_n)$ from given $\phi(x)$.

us with graphs of $\Phi(x_n)$, with n as a parameter. From these graphs we can take all the necessary information.

An example is shown in Figs. 2(a) and 2(b).

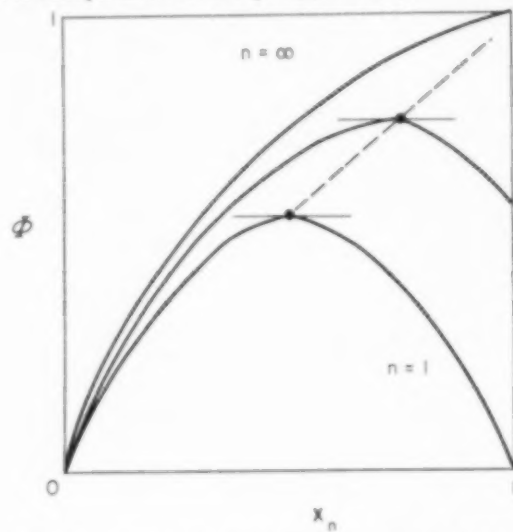


FIG. 2(b). — $\Phi(x_n)$, curve of optimal over-all yield. --- $\Phi_{\max}(x_n)$, curve of maximal over-all yield, in n reactors.

B2. Die konsequente Anwendung der chemischen Reaktionskinetik auf die Entwicklung eines neuen Verfahrens mit komplexem Reaktionsmechanismus

K. SCHOENEMANN

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, Darmstadt

Zusammenfassung—Als typisches Beispiel für den Fall, dass eine erwünschte Hauptreaktion durch unerwünschte Nebenreaktionen beeinträchtigt wird, wurde die Bildung von Furfural aus Pentose in saurer wässriger Lösung studiert. Durch Überführung des Furfurals in eine schützende Dampf- oder Lösungsmittelphase gelingt es, die Ausbeute wesentlich zu steigern.

Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden, aufbauend auf der Aufklärung des Reaktionsmechanismus, der Bestimmung der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen und der Gleichgewichtsverteilung des Furfurals zwischen den beiden Phasen, durch die Lösung eines Systems von Bilanzgleichungen ermittelt. Der Einfluss der verschiedenen Faktoren war so charakteristisch, dass allein auf Grund der reaktionskinetischen Durchrechnung eine eindeutige Entscheidung über die Gestaltung der Fabrikationsanlage getroffen werden konnte.

Die benutzte Methode, die Steigerung der Selektivität durch laufende Entfernung eines Reaktanden mittels physikalischer Trennverfahren oder chemischer Abfangreaktionen auf Grund einfacher Versuche im voraus zu berechnen, ist allgemein anwendbar.

Abstract—As a typical example for the case where a desired main reaction is disturbed by undesired side reactions, the formation of furfural from pentose in an aqueous acidic solution, is studied. By transporting the furfural in a protecting vapour phase or solvent phase, it is possible to increase the yield substantially.

Based on the clarification of the reaction mechanism, the determination of the velocities of the partial reactions and the distribution of furfural between the two phases, the optimum reaction conditions can be determined by the solution of a system of balance-equations. The influence of the various factors is so characteristic that, by basing the calculations on the reaction kinetics only, a clear decision can be taken for the design of the factory installation.

The employed method of precalculating the increase of selectivity by continuous removal of a reactant by means of a physical separating process or a chemical intercepting reaction on the basis of simple experiments is generally applicable.

Résumé—La formation de furfural à partir de pentose en solution acide est étudiée et se trouve être l'exemple type d'une réaction principale souhaitée influencée par des réactions secondaires gênantes. La récupération du furfural au moyen d'une phase vapeur protectrice ou d'une phase liquide avec un solvant permet d'augmenter notablement le rendement.

Les conditions optima de réaction sont obtenues par résolution d'un système d'équations de bilan en se basant sur l'explication du mécanisme de réaction, sur la vitesse des réactions partielles et sur l'équilibre de partage du furfural entre les deux phases. L'influence des divers facteurs est si caractéristique qu'il a été possible de prévoir exactement la configuration des installations sur la seule base des calculs de cinétique chimique.

La méthode employée - à savoir l'augmentation de la sélectivité par le soutirage continu d'un des réactants au moyen soit d'un procédé de séparation physique soit d'une réaction chimique et calculée sur la base d'expériences simples - est d'un emploi très général.

I. DIE PROBLEMSTELLUNG

Mit der Ausdehnung der modernen kontinuierlich-katalytischen Arbeitsweise auf die Synthese auch komplizierter organischer Verbindungen gewinnt

die Notwendigkeit, die chemische Umsetzung möglichst selektiv auf die Bildung des gewünschten Hauptproduktes zu lenken und unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken, immer mehr

an Bedeutung. Der Grad dieser Selektivität hängt nicht von dem komplizierten Reaktionsmechanismus als solchem, sondern von dem komplexen Ineingreifen der Geschwindigkeiten der konkurrierenden Teilreaktionen ab; es handelt sich also um ein Problem der Reaktionskinetik.

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Autoren mit Erfolg bemüht, die bekannten Massnahmen zur Erhöhung der Selektivität, wie Anwendung einer Reaktionskomponente im Überschuss, Auswahl eines geeigneten Katalysators, Einhaltung eines optimalen Temperaturverlaufs oder Verwendung eines speziellen Reaktortyps, formelmässig zu erfassen und Methoden zur Vorausberechnung technischer Reaktoren auch für komplexe Reaktionen zu entwickeln (WATERMAN [1], VAN KREVELEN [2], PIRET *et al.* [3], DENBIGH [4], KÜCHLER und HORN [5] und andere mehr).

Für die Lehre dieser Methoden liegt aber eine Schwierigkeit darin, dass die industriellen Vorbilder nur die ausgefeilte Endlösung des betreffenden Verfahrens zeigen, nicht aber den Entwicklungsgang, auf dem diese gefunden wurde. Daher wirkt die Genialität guter Lösungen auf den Lernenden, der sich mit den einschlägigen Methoden der technischen Reaktionskinetik vertraut machen möchte, oft mehr entmutigend als anregend. Da andererseits die Berechnungsmethoden meist nur an abstrakten Modellbeispielen entwickelt und nicht an einleuchtenden technischen Verfahren durchgeführt sind, erkennt auch der Praktiker oft nicht, dass erst die *konsequente* Anwendung dieser Methoden ihm den erforderlichen umfassenden Überblick über die Verflechtungen, Alternativen und Kosten ermöglicht; die mangelnde Einsicht verleitet ihn vielmehr leicht dazu, neue Verfahren immer noch in der alten intuitiv-empirischen Weise zu entwickeln.

Unter diesen Umständen möchte der Verfasser in diesem Aufsatz einerseits die Zweckmässigkeit, aber andererseits auch den Arbeitsaufwand und die Grenzen reaktionskinetischer Methoden an einem Beispiel darstellen, das in seinem Ergebnis sehr prägnant und zugleich durchsichtig ist, da alle Faktoren, welche sonst die genaue Vorausberechnung der Selektivität erschweren, wie zonenweise Überhitzung, Unsicherheit über die Verweilzeit und dergleichen, hier entfallen.

Es handelt sich um die Herstellung von Furfurol aus wässrigen Pentoselösungen, die der Verfasser im Rahmen seiner Untersuchungen über die Holzhydrolyse eingehend bearbeitet hat. Dieses Beispiel ist typisch für die auf eine ganzheitliche Betrachtung technischer Projekte gerichtete Denkweise (SCHOENEMANN [6]). Weiterhin hat es noch den Vorteil, dass es eine zusätzliche Möglichkeit zur Steigerung der Selektivität in der laufenden Entfernung eines Zwischenproduktes aus dem reagierenden Gemisch zeigt (SCHOENEMANN und HOFMANN [7]).

Zwar wird das Prinzip der Entfernung eines Zwischenproduktes hier nur am Beispiel der Extraktion behandelt und diese nur für den einfachen Fall, dass sich das Lösungsgleichgewicht einstellt, so dass der in der (wässrigen) Raffinatphase verbleibende und den unerwünschten Nebenreaktionen weiter unterliegende Anteil durch eine *Gleichgewichtsbeziehung* leicht berechnet werden kann. Doch lässt sich die gleiche Betrachtungsweise und Rechenmethode auch auf andere physikalische Trennverfahren wie z.B. die Destillation ausdehnen und zwar auch auf den komplizierteren Fall, dass sich das Phasengleichgewicht nicht einstellt; nur muss dann bei der Berechnung anstelle der Gleichgewichtsbeziehung ein Ausdruck für die *Stofftransportgeschwindigkeit* eingesetzt werden. Selbst für den Fall, dass das Zwischenprodukt durch eine *chemische Abfangreaktion* abgeschieden wird, lässt sich die dadurch erreichbare Selektivitätssteigerung in analoger Weise mit Hilfe von Gleichungen für die *Reaktionsgeschwindigkeit* vorausberechnen.

Der Verfasser hat aus seinen Erfahrungen mit solchen Abfangreaktionen, z.B. der thermischen Glukosespaltung unter gleichzeitiger Hydrierung der Spaltprodukte zu Glycerin, der Entfernung des Acetaldehyds mit Bisulfit bei der Glyceringärung, der Hydrierung des Glycerinaldehyds aus der wachsenden Kondensationskette des Formaldehyds, der hydrierenden Spaltung der Kohle und anderer Produkte, den Eindruck gewonnen, dass die Methode der Selektivitätssteigerung durch Abtrennung eines Reaktanden bei komplexen Reaktionen in Zukunft mehr beachtet werden sollte, nachdem sie nunmehr rechnerisch zugänglich geworden ist

II. DIE ERMITTLUNG OPTIMALER REAKTIONSBEDINGUNGEN

A. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Grundlage jeder Reaktorberechnung

Bei der Aufgabe, die optimale Gestaltung eines Reaktors im voraus rechnerisch festzulegen, sind Material-, Energie- und Impulsbilanzgleichungen aufzustellen und zu lösen. Dabei ist einer der wichtigsten Terme in der Material- und Energiebilanzgleichung der Ausdruck für die Umsetzungsgeschwindigkeit, d.i. die durch die chemische Reaktion bedingte zeitliche Änderung der Konzentration jedes der Reaktanden. Dieser Term muss für jede Reaktion aus geeigneten, zur Vereinfachung der Auswertung möglichst isotherm durchzuführenden Umsatzversuchen bestimmt werden, und zwar indem ein Reaktionsmechanismus (mehr oder weniger hypothetisch) angenommen und daraus ein formelmässiger Ausdruck für die Konzentrationsänderung dc/dt (englisch "rate") entwickelt und solange variiert wird, bis er den experimentell ermittelten zeitlichen Verlauf der Umsetzung mit genügender Genauigkeit beschreibt.

B. Die stufenweise Entwicklung der Geschwindigkeitsgleichung der Furfurolbildung

Die hier als Beispiel gewählte Dehydratisierung von Xylose zu Furfurol erfolgt in wässriger Lösung durch Säurekatalyse nach der stöchiometrischen Bruttogleichung



und zwar je nach Temperatur (ca. 100–180°) und Wasserstoffionenkonzentration (z.B. 0,5–5% HCl) zeitlich in der Grössenordnung von einer halben Stunde bis zu einigen Stunden. Die dabei erzielte Furfurolausbeute beträgt aber normalerweise nur einen Bruchteil der theoretisch zu erwartenden, weil das primär gebildete Furfurol in harzartige Produkte übergeht (SCHOENEMANN [8]). Es handelt sich um eine komplexe Reaktion mit einer bzw. mehreren Nebenreaktionen.

1. Die einfachste Vorstellung über Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik als Ausgangspunkt. Für die Entwicklung einer Geschwindigkeitsgleichung der Furfurolbildung wird man von der einfachsten Vorstellung über den Reaktions-

mechanismus ausgehen, wie sie etwa durch folgendes Schema wiedergegeben wird:



Führt man Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Säurekonzentrationen mit reiner Xylose als Ausgangsmaterial durch, so wird die Xylose nach einer Reaktion I. Ordnung verbraucht (Abb. 1),

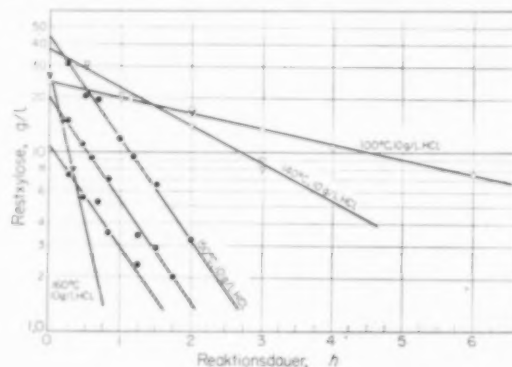


Abb. 1. Xyloseumsatz bei diskontinuierlichen Versuchen.

deren Geschwindigkeitskonstante k_1 mit der Temperatur und der Säurekonzentration steigt (Abb. 2).

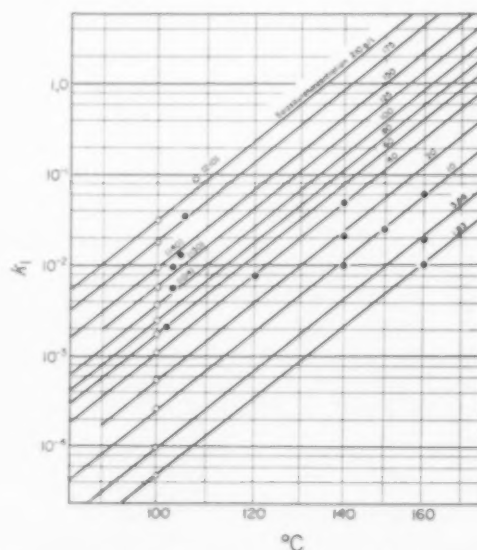


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstante der Xylosezersetzung für verschiedene Temperaturen und HCl-Konzentrationen.

- Messpunkte, durch Versuchsreihen bestimmt.
- Angabe der Salzsäurekonzentration bei Zwischenwerten.

Auch die mit reinem Furfurol allein durchgeführte Furfurolverharzung erweist sich als Reaktion 1. Ordnung mit einer hier als k_3 bezeichneten Geschwindigkeitskonstanten entsprechend Abb. 3.

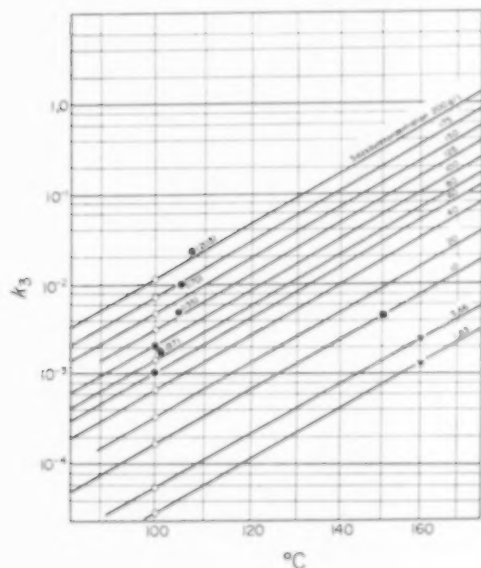


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstante der Furfurolverharzung für verschiedene Temperaturen und HCl-Konzentrationen.

- Salzsäurekonzentration bei Zwischenwerten
- LEISER (1958)
- ▼ WILLIAMS (1948)

Mit dieser hypothetisch angenommenen Kombination einer Hauptreaktion I. Ordnung mit einer Folgereaktion I. Ordnung steht aber der experimentelle Befund (Abb. 4) nicht in Einklang, dass die Furfurolausbeute, die allein von dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten abhängen sollte, mit steigender Anfangskonzentration an Xylose abnimmt (SCHOENEMANN und HOFMANN [7]).

2. *Die Anpassung der Geschwindigkeitsgleichung an die experimentellen Befunde.* Um dem experimentellen Befund Rechnung zu tragen, muss man daher die zusätzliche Annahme machen, dass das entstehende Furfurol noch durch eine weitere Reaktion verbraucht wird. Als solche kann man sich bei der Aldehydnatur der Xylose wie des Furfurols eine Kondensationsreaktion zwischen beiden

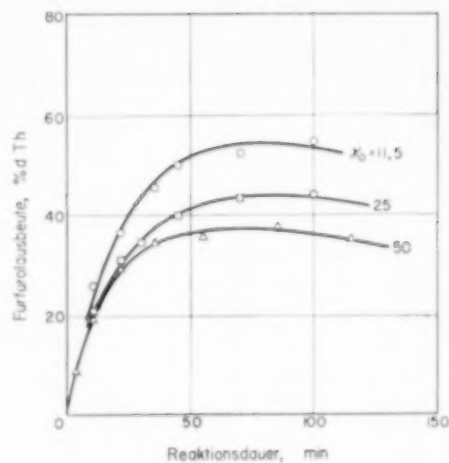
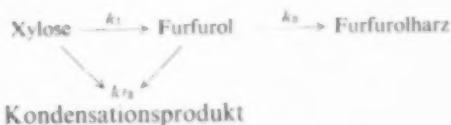


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Furfurolausbeute von der Xyloseanfangskonzentration.

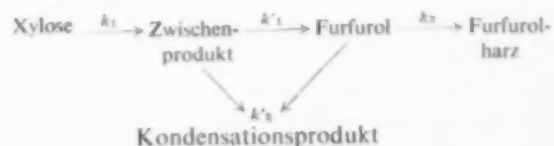
$T = 150^\circ$ Katalysator 10 g HCl/l.

$$X_0 \frac{\text{g Xylose}}{\text{l. Lösung}}$$

vorstellen. Da aber nach dem dann anzunehmenden Mechanismus



die Abnahme der Xylose nicht mehr nach der I. Ordnung verlaufen könnte, wie es das Experiment (Abb. 1) eindeutig erweist, bleibt als Möglichkeit, beiden experimentellen Befunden gerecht zu werden, die weitere Annahme, dass die Abspaltung der drei Moleküle Wasser aus der Xylose in Stufen erfolgt und die dabei entstehenden ungesättigten und daher aktiveren Zwischenverbindungen mit dem Furfural reagieren (DUNLOP [9]; ROOT [10]; SCHOENEMANN und HOFMANN [7]), etwa entsprechend folgender Formulierung



Kinetisch lässt sich das in diesem Mechanismus angenommene komplexe Reaktionsgeschehen am

einfachsten durch folgendes System von Geschwindigkeitsgleichungen ausdrücken, wobei die Konzentration der Xylose hier einfach mit X , die des Zwischenprodukts mit Z , die des Furfurols mit F , die des Harzes mit H und die des Kondensationsprodukts mit K bezeichnet ist.

$$\text{Xyloseverbrauch} \quad \frac{dX}{dt} = -k_1 X \quad (1)$$

$$\text{Zwischenproduktbildung} \quad \frac{dZ}{dt} = k_1 X - k'_1 Z - k'_2 FZ \quad (2)$$

$$\text{Furfurolbildung} \quad \frac{dF}{dt} = k'_1 Z - k'_2 FZ - k_3 F \quad (3)$$

$$\text{Harzbildung} \quad \frac{dH}{dt} = k_3 F \quad (4)$$

$$\text{Kondensation} \quad \frac{dK}{dt} = k'_2 FZ \quad (5)$$

Da sich das Zwischenprodukt analytisch nicht erfassen lässt, ist das System in seiner Gesamtheit zunächst nicht auswertbar, es sei denn, man macht (in der Reihe der naheliegenden Deutungsmöglichkeiten systematisch fortführend) nach dem Bodenstein'schen Theorem des quasi stationären Zustandes die weitere Annahme, dass die Konzentration des Zwischenprodukts so gering ist, dass ihre Änderung dZ/dt praktisch gleich null wird.

Damit erhält man aus Gleichung (2) für die nicht messbare Konzentration des Zwischenprodukts Z den Ausdruck

$$Z = \frac{k_1 X}{k'_1 + k'_2 F}$$

der in Gleichung (3) und (5) eingesetzt wird:

$$\text{Furfurolbildung} \quad \frac{dF}{dt} = k'_1 \frac{k_1 X}{k'_1 + k'_2 F} - k'_2 \frac{k_1 X}{k'_1 + k'_2 F} F - k_3 F \quad (6)$$

$$\text{Kondensation} \quad \frac{dK}{dt} = k'_2 \frac{k_1 X}{k'_1 + k'_2 F} F \quad (7)$$

Macht man zur Vereinfachung der Gleichungen (6) und (7) nun noch die einleuchtende Annahme,

dass das Zwischenprodukt schneller in Furfurol übergeht als es mit Furfurol kondensiert, d.h. dass $k'_1 \gg k'_2 F$ ist, so erhält man für die

$$\text{Furfurolbildung} \quad \frac{dF}{dt} = k_1 X - \underbrace{\frac{k'_2 k_1}{k'_1}}_{k_2} XF - k_3 F \quad (8)$$

und analog für die

$$\text{Kondensation} \quad \frac{dK}{dt} = k_2 XF \quad (9)$$

C. Die experimentelle Kontrolle der entwickelten Geschwindigkeitsgleichung

1. Die Konstanz der charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten. Das gesamte System der Geschwindigkeitsgleichungen stellt sich nunmehr wie folgt dar:

$$\text{Xyloseverbrauch} \quad \frac{dX}{dt} = -k_1 X \quad (\text{wie 1})$$

$$\text{Furfurolbildung} \quad \frac{dF}{dt} = k_1 X - k_2 XF - k_3 F \quad (\text{wie 8})$$

$$\text{Harzbildung} \quad \frac{dH}{dt} = k_3 F \quad (\text{wie 4})$$

$$\text{Kondensation} \quad \frac{dK}{dt} = k_2 XF \quad (\text{wie 9})$$

Nachdem die Geschwindigkeitskonstanten von Xyloseverbrauch und Harzbildung bereits gesondert bestimmt sind, müsste sich die Richtigkeit aller obigen Annahmen aus dem experimentellen Nachweis ergeben, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 wirklich konstant ist. Da aber das nach Gleichung (9) entstehende Kondensationsprodukt nicht getrennt von dem nach Gleichung (4) gebildeten Harz erfassbar ist und zudem beide Produkte keine definierte Wägungsform haben, kann man diesen experimentellen Nachweis nur indirekt führen, indem man Gleichung (8) nach k_2 wie folgt auflöst

$$k_2 = \frac{k_1 X - k_3 F - (dF/dt)}{XF}$$

und die Bildungsgeschwindigkeit des Furfurols dF/dt als Steigung der Kurve der Furfurolkonzentration

tration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bestimmt. Als Beispiel für die unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten diskontinuierlichen Versuche seien die in Abb. 5 darge-

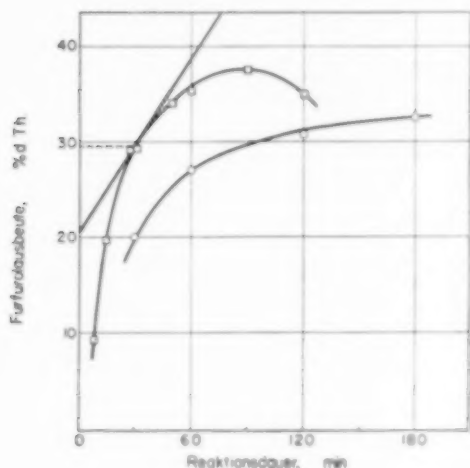


Abb. 5. Furfurolbildung bei diskontinuierlichen Versuchen.
 \square $T = 150^\circ$ 10 g HCl/l. \circ $T = 140^\circ$ 10 g HCl/l.
 $X_0 = 50$ g/l. Lösung

stellten Kurven der Furfurolausbeuten für 140° und 150° angegeben. Aus der Kurve für 150° wurden die folgenden k_2 -Werte ermittelt:

Tabelle 1. Die Konstanz der RGK der Furfurolbildung beim diskontinuierlichen Versuch mit $X_0 = 50$ g/l.; $T = 150^\circ\text{C}$; Katalysator = 10 g HCl/l

Zeit	Furfurolkonzentration	Xylosekonzentration	Steigungsmass der Kurve	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
t (Min)	F (g Xyl.-Aequiv. pro l.)	X (g/l.)	dF/dt (g Xyl.-Aequiv. pro l. min)	k_2 [(g Xyl.-Aequiv. pro l.) $^{-1}$ min $^{-1}$]
10	6,4	39,7	0,615	0,00107
15	12,2	31,5	0,380	0,00078
30	14,8	25,0	0,161	0,00097
60	17,0	15,8	0,083	0,00080
				$\bar{k}_2 = 0,00091$

Die Konstanz der RGK ist unter Berücksichtigung der bei kinetischen Messungen üblichen Fehlergrenze befriedigend; also beschreiben die aus dem angenommenen verfeinerten Reaktionsmechanismus entwickelten Geschwindigkeitsgleichungen das komplexe Reaktionsgeschehen für die diskontinuierliche Umsetzung genügend genau.

2. Der Umsatz in verschiedenen Reaktortypen als Kriterium der Allgemeingültigkeit. Um sicher zu gehen, dass die zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung (8) der Furfurolbildung, in welcher die Geschwindigkeitsgleichungen der Nebenreaktionen mit enthalten sind, allgemein gültig ist, bedarf es weiterer Kontrollversuche und zwar unter Bedingungen, die von den bisherigen Versuchen zur Bestimmung der RGK möglichst stark abweichen. Denn trotz der Variation der Bedingungen der diskontinuierlichen Versuche könnte die Konstanz der k_2 -Werte doch noch durch Zufall bedingt und Reaktionsmechanismus wie Geschwindigkeitsgleichungen könnten anders sein.

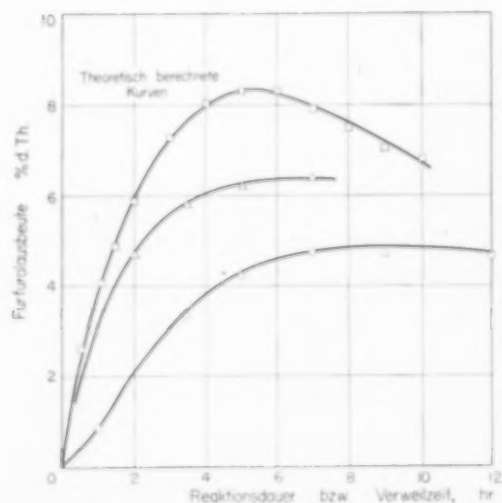


Abb. 6. Experimentelle Kontrolle der berechneten Furfurolausbeuten in verschiedenen Reaktortypen.

$X_0 = 25$ g Xylose/l. Lösung
 $T = 100^\circ$ Katalysator 100 g HCl/l.

\square Strömungsrohr disk. Ansatz
 \triangle Rührkessel im stat. Zustand
 \circ Rührkessel im Anfahrzustand

Daher ist mit der oben entwickelten Geschwindigkeitsgleichung der chemische Umsatz auch noch für die beiden Extremfälle kontinuierlich arbeitender Reaktoren, das Strömungsrohr und den Rührkessel, für verschiedene Reaktionsdauer bzw. Verweilzeit vorzuberechnen und zwar beim Rührkessel getrennt für den stationären und den Anfahrzustand. Die vorausgerechneten Kurven stimmen in allen Fällen sehr gut mit den experimentell bestimmten Kontrollpunkten überein (Abb. 6). Damit ist nunmehr sichergestellt, dass die aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen für den bei der Gestaltung des Reaktors überhaupt in Frage kommenden Variationsbereich genügend genau sind.

Der Arbeitsaufwand für diese wichtige Feststellung ist so gering, dass er sich wohl in jedem Falle lohnt. Die Vorausberechnung der drei charakteristischen Umsatzkurven der Abb. 6 aus den entsprechenden Materialbilanzgleichungen ist mit Hilfe einer geeigneten Differenzenmethode relativ einfach, z.B. ergibt sich bei Anwendung der von CORRIGAN [11] angegebenen Methode für jede Kurve eine Tabelle von etwa 100 Zeilen zu je 15 Spalten, die bequem in einem Tage zu rechnen ist.

D. Die Steigerung der Selektivität durch laufende Abtrennung einer Komponente aus dem reagierenden Gemisch

Mit Hilfe der aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen ist nunmehr ein quantitativer Überblick über die Abhängigkeit der Selektivität von den verschiedenen Reaktionsfaktoren möglich. Einerseits lässt sich voraussehen bzw. – was hier der gebotenen Kürze wegen nicht weiter ausgeführt werden kann – vorausberechnen, dass die Furfurolausbeute durch die allgemein üblichen technischen Massnahmen wie Variation des Reaktortyps, der Temperatur und der Säurekonzentration nicht auf eine industriell befriedigende Höhe gesteigert werden kann.

Andererseits lassen die Geschwindigkeitsgleichungen jetzt aber das entscheidende Prinzip der technisch bewährten Furfurolgewinnung durch Säurehydrolyse pentosereichen Pflanzenmaterials in vollem Umfange erkennen, das darin besteht, durch Ausblasen des gebildeten Furfurols mit Wasserdampf dessen Konzentration in der sauren

wässrigen Phase herabzusetzen, um dadurch die unerwünschte Verharzung und Kondensation zu unterdrücken. Reaktionskinetisch bedeutet dies, dass in den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit dF/dt die Furfurolkonzentration nur noch mit demjenigen Bruchteil eingeht, der sich (bei Einstellung des Verdampfungsgleichgewichts) aus der angewandten Wasserdampfmenge und der relativen Flüchtigkeit des Furfurols mit Hilfe des sogenannten Verteilungswertes W als F/W ergibt (SCHOENEMANN [7]).

Da sich aber für die beim Rheinauer Holzhydrolyseverfahren (SCHOENEMANN [12, 13]) anfallende wässrige Pentoselösung vorausberechnen lässt, dass die Kosten des Ausblasedampfes (bei hoher wie bei niedriger Pentosekonzentration) trotz der günstigen relativen Flüchtigkeit des Furfurols ziemlich hoch werden, ist es naheliegend, das gleiche Grundprinzip der laufenden Herausnahme des gebildeten Furfurols aus der reagierenden wässrigen Lösung durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel zu realisieren.

Ganz analog zur Destillation wird dabei die Konzentration des in der wässrigen Phase verbleibenden und dort weiterreagierenden Bruchteils des Furfurols F/W durch das Zulaufverhältnis von Lösungsmittel zu Raffinat q_L/q_R und (sofern sich das Phasengleichgewicht einstellt) den Verteilungskoeffizienten $K = c_L/c_R$ bestimmt. Der Verteilungswert W , in welchem Zulaufverhältnis und Verteilungskoeffizient zusammengefasst werden, ist definiert als das Verhältnis der in Raffinatphase plus Lösungsmittelphase enthaltenen Furfurolmenge zu der in der Raffinatphase verbleibenden Furfurolmenge:

$$W = \frac{c_R q_R + c_L q_L}{c_R q_R} = 1 + K \frac{q_L}{q_R}$$

Welche Steigerung der Selektivität, d.h. der Furfurolausbeute sich durch die gleichzeitige Extraktion erreichen lässt, ist durch Einsetzen von F/W anstelle von F in die Gleichung der Furfurolbildungsgeschwindigkeit (8) für den kontinuierlichen Durchsatz durch einen Rührkessel unter zwei sehr verschiedenen Reaktionsbedingungen berechnet und in den Kurven der Abb. 7 dargestellt. Die wässrige Reaktionsphase wird von jetzt ab vereinfacht als "Raffinat" bezeichnet. Die

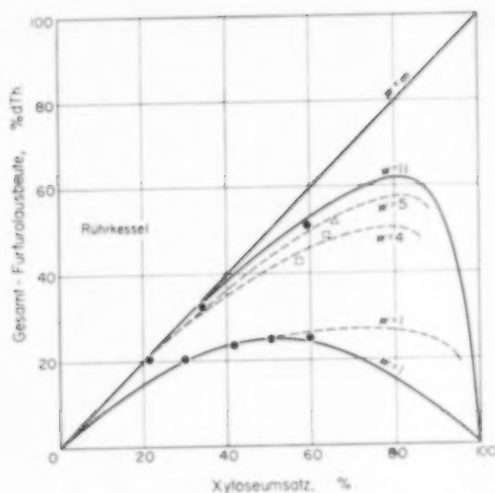


Abb. 7. Experimentelle Kontrolle der berechneten Furfurolausbeuten bei gleichzeitiger Extraktion im kontinuierlichen Ansatz.

—●— $X_0 = 25$ g Xylose/l. Raffinat $T = 100^\circ$
 Katalysator 100 g HCl/l.
 —□△— $X_0 = 50$ g Xylose/l. Raffinat $T = 150^\circ$
 Katalysator 10 g HCl/l.

experimentellen Kontrollpunkte mit *p*-Xylol als Lösungsmittel stimmen gut mit den Kurven überein, so dass damit die Brauchbarkeit der Methode zur Berechnung der Selektivitätssteigerung durch gleichzeitige Extraktion nachgewiesen ist.

Für die technische Durchführung dieser Extraktion liegt es nahe, in Umkehrung der bekannten Lösungsfähigkeit des Furfurols für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als Lösungsmittel für Furfurol ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu wählen. Als gut geeignet erwies sich Tetralin und zwar einmal, weil der Verteilungswert recht günstig liegt (z.B. bei 140° 3,8 Gewichtsprozent Furfurol in der Raffinat – gegen 10,2 Gewichtsprozent in der Lösungsmittelphase) und die Löslichkeit des Tetralins in Wasser praktisch null ist, sodann weil man wegen des hohen Siedepunkts des Tetralins das Furfurol als leichtsiedendes reines Kopfprodukt abdestillieren kann, ohne das im Kreislauf geführte Lösungsmittel verdampfen zu müssen.

E. Die Ermittlung des günstigsten Reaktortyps für gleichzeitige Extraktion

Bei der für die Furfurolherstellung wohl allein in Frage kommenden kontinuierlichen Arbeitsweise

ist, ganz generell, nun noch zu berücksichtigen, dass die optimalen Reaktionsbedingungen, d.h. der höchste bzw. der am wirtschaftlichsten zu erreichende Grad der Selektivität auch vom Typ des Reaktors abhängt. Denn dieser bestimmt den Grad der Rückvermischung und damit die Konzentration der Reaktanden im Reaktionsraum, also auch die Geschwindigkeit der konkurrierenden Teilreaktionen sehr wesentlich mit (VAN KREVELEN [2]). Bei der gleichzeitigen Extraktion kommt hier noch hinzu, dass die Konzentrationsverhältnisse verschieden sind, je nachdem, ob Lösungsmittel- und Raffinatphase im Gleichstrom oder im Gegenstrom fließen (HOFMANN [14]).

Die Grundlage derartiger Berechnungen sind stets die Material-, Energie- und Impulsbilanz, von denen hier, da die Umsetzung isotherm und isobar erfolgt, nur die Materialbilanz benötigt wird.

1. Das ideale Strömungsrohr. Für den einfachen Fall, dass Lösungsmittelphase und reagierende Raffinatphase (ausreichend emulgiert) im Gleichstrom durch ein ideales Strömungsrohr fließen, lässt sich die Furfurolbildung im Strömungsrohr in der gleichen Weise wie für den reaktionskinetisch

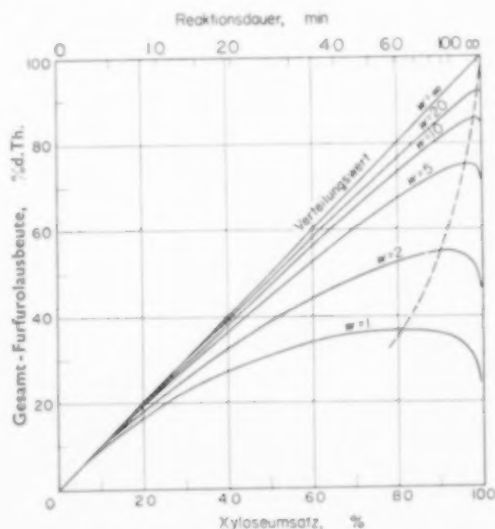


Abb. 8. Selektivitätsdiagramm für die Furfurolbildung im diskontinuierlichen Ansatz wie im idealen Strömungsrohr.

$X_0 = 50$ g Xylose/l. Raffinat $T = 150^\circ$
 Katalysator 10 g HCl/l.

identischen diskontinuierlichen Ansatz durch Integration der Differentialgleichung

$$\frac{d(F/W)}{d\tau_R} = k_1 X - k_2 X \frac{F}{W} - k_3 \frac{F}{W} \quad (10)$$

berechnen, wobei $\tau_R = v_R/q_R$ die mittlere Verweilzeit der Raffinatphase ist. Durch Multiplikation der Furfurolkonzentration F/W mit dem Verteilungswert W (in $q_L + q_R$) und Division durch die Xylose-Anfangskonzentration X_0 ergibt sich die Furfurol-Gesamtausbeute die in Raffinat- plus Lösungsmittelphase enthalten ist.

Im Selektivitätsdiagramm Abb. 8 sind die in dieser Weise berechneten Furfurol-Gesamtausbeuten in Abhängigkeit vom Xyloseumsatz (bzw. anschaulicher von der entsprechenden Reaktionsdauer) für steigende Verteilungswerte W bei niedriger Xylose-Anfangskonzentration dargestellt,

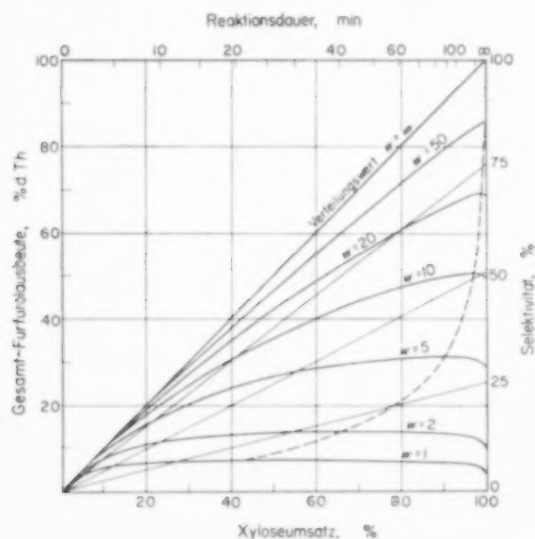


Abb. 9. Selektivitätsdiagramm für die Furfurolbildung im diskontinuierlichen Ansatz wie im idealen Strömungsrohr.

$X_0 = 400$ g Xylose/l. Raffinat $T = 150^\circ$
Katalysator 10 g HCl/l.

zum Vergleich in Abb. 9 bei hoher Xylosekonzentration. Für jeden Verteilungswert ergibt sich eine Maximalausbeute, und zwar liegt diese mit steigendem Verteilungswert jeweils bei einem höheren Umsatz. Abb. 9, bei der als zusätzlicher Parameter die Selektivität (Nutzumsatz in Prozent des Gesamtumsatzes) eingetragen ist, zeigt, dass

diese bei niedrigem Umsatz grösser ist als bei hohem Umsatz. Dies ist aber hier, im Gegensatz zu vielen anderen Verfahren, nicht ausnutzbar, weil weder das gebildete Produkt noch das eingesetzte Ausgangsmaterial auf wirtschaftlich diskutabler Weise aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen ist und daher das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial nicht im Kreislauf zurückgeführt werden kann.

Infolgedessen interessieren hier für die Ermittlung der optimalen Bedingungen nur die *maximalen Furfurolausbeuten*, wie sie in Abb. 10 für die dem

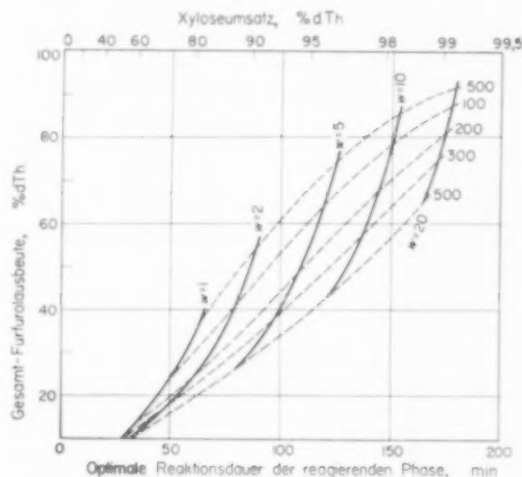


Abb. 10. Maximale Furfurolausbeute im diskontinuierlichen Ansatz.

X_0 in $\frac{\text{g Xylose}}{\text{l. Raffinat}}$ $T = 150^\circ$ Katalysator 10 g HCl/l.

Strömungsrohr entsprechenden diskontinuierlichen Ansätze in Abhängigkeit von Verteilungswert W und Xylose-Anfangskonzentration X_0 berechnet sind und zwar für die technisch und kalkulatorisch sinnvoll erscheinenden Leitbedingungen 10 g HCl/l. und 150°C . Auf der Abszisse ist die der Maximalausbeute zugeordnete d.h. optimale Reaktionsdauer und darunter der dieser entsprechende Xyloseumsatz aufgetragen.

Die Furfurolausbeute steigt mit abnehmender Xylose-Anfangskonzentration stark an, z.B. für $W = 5$ von 26 Prozent d.Th. bei $X_0 = 500$ g Xylose/l. Raffinat auf 75 Prozent bei $X_0 = 50$ g Xylose/l. Raffinat. Ebenso steigt sie mit zunehmender Lösungsmittelmenge, z.B. für $X_0 = 200$ g

Xylose/l. von 25 Prozent d. Th. bei $W = 2$ auf 81 Prozent d. Th. bei $W = 20$. Es besteht also ein sehr weiter Bereich der Reaktionsverhältnisse allein durch Variation von Xyloseanfangskonzentration und Lösungsmittelzulaufverhältnis. Das Ausmass der Fehlreaktionen berechnet sich als Differenz zwischen Xyloseumsatz und Furfurol-Gesamtausbeute, letztere angegeben in Prozent d. Th. Die Furfurol-Nutzausbeute, d.i., da das in der Raffinatphase verbleibende Furfurol daraus nicht wirtschaftlich abgetrennt werden kann, nur der im Lösungsmittel enthaltene Anteil, ergibt sich jeweils als Gesamtausbeute vermindert um den im Raffinat verbleibenden W -ten Teil dieser Gesamtausbeute. (Wie der Verteilungswert durch die Wahl des Lösungsmittels und des Zulaufverhältnisses q_L/q_R realisiert wird bleibt vorerst offen.)

2. Der einzelne ideal durchmischte Rührkessel. Für einen einzelnen ideal durchmischten Rührkessel lässt sich die Furfurolausbeute aus der Materialbilanz berechnen, die im vorliegenden Fall folgendermassen lautet:

Aenderung der
Furfurolkon-
zentration im
Kessel
(in beiden Phasen)

Zulauf an	Neubildung an	Ablauf an
= Furfurol	+ Furfurol	- Furfurol
(in beiden	(durch Reaktion	(in beiden
Phasen)	in der Raffinatphase)	Phasen)

$$= (q_R f_0 + q_L F_0) + v_R (k_1 X - k_2 X f - k_3 f) - (q_R f + q_L F) \quad (11)$$

Darin bedeutet f die jeweilige Furfurolkonzentration in der Raffinatphase und F diejenige in der Lösungsmittelphase; v_R ist das Volumen der reagierenden Raffinatphase, der Index 0 bezeichnet den Frischzulauf.

Im stationären Zustand wird die Aenderung der Furfurolkonzentration Null. Für den hier vorliegenden Fall, dass im Zulauf kein Furfurol enthalten ist ($f_0 = 0$ und $F_0 = 0$) erhält man nach Division durch q_R und Einführung der mittleren Verweilzeit $\tau_R = v_R/q_R$ sowie des Verteilungswertes $W = [1 + (F/f)(q_L/q_R)]$ die Bilanzgleichung

$$k_1 X - k_2 X f - k_3 f - \frac{W}{\tau_R} f = 0 \quad (12)$$

Daraus ergibt sich zunächst die Furfurolkonzentration in der Raffinatphase zu

$$f = \frac{k_1 X}{k_2 X + k_3 + (W/\tau_R)} \quad (13)$$

und aus dieser die Gesamtausbeute zu

$$\frac{Wf}{X_0} = \frac{W k_1 (X/X_0)}{k_2 X + k_3 + (W/\tau_R)} \quad (14)$$

Da man die bei niedrigem Umsatzgrad höhere Selektivität, wie gesagt, nicht wirtschaftlich ausnutzen kann, interessiert auch beim Rührkessel nur die maximale Gesamtausbeute. Die dieser entsprechende optimale Verweilzeit erhält man, indem man die Gleichung (14) nach τ_R differenziert und das Ergebnis gleich Null setzt

$$\tau_{Ropt} = \sqrt{(W/k_1 k_3)} \quad (15)$$

Diesen Ausdruck in Gleichung (14) eingesetzt ergibt die maximale Furfurol-Gesamtausbeute zu

$$\left(\frac{Wf}{X_0}\right)_{\max} = \frac{W k_1 (X_{fmax}/X_0)}{k_2 X_{fmax} + k_3 + [W/\sqrt{(W/k_1 k_3)}]} \quad (16)$$

bzw. da nach Gleichung (1) $X/X_0 = \exp(-k_1 \tau)$ also $X_{fmax}/X_0 = \exp(k_1 \tau_{opt})$ und nach Gleichung (5) $\tau_{opt} = \sqrt{(W/k_1 k_3)}$ ist, zu

$$\begin{aligned} \left(\frac{Wf}{X_0}\right)_{\max} &= \frac{W k_1 \exp[-k_1 \sqrt{(W/k_1 k_3)}]}{k_2 X_0 \exp[-k_1 \sqrt{(W/k_1 k_3)}] + k_3 + \sqrt{W k_1 k_3}} \\ &= \frac{W k_1 \exp[-k_1 \sqrt{(W/k_1 k_3)}]}{k_2 X_0 \exp[-k_1 \sqrt{(W/k_1 k_3)}] + k_3 + \sqrt{W k_1 k_3}} \quad (17) \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Ausbeuteberechnung nach Gleichung (17) sind für die oben genannten Leitbedingungen in Abb. 11 dargestellt, in das auch die Werte für das Strömungsrohr aus Abb. 10 nochmals eingetragen sind. Der Vergleich beider zeigt, dass die optimale Verweilzeit für gleichen Verteilungswert W und gleiche Xylose-Anfangskonzentration X_0 im Strömungsrohr kürzer ist als im Rührkessel; die Furfurolausbeute ist höher, Harzbildung und Kondensation und entsprechend geringer.

3. Die Rührkesselkaskade. Da sich in dem an sich günstigeren Strömungsrohr (Abb. 11) die

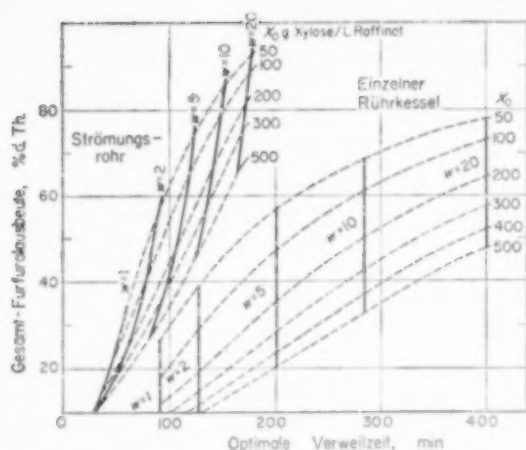
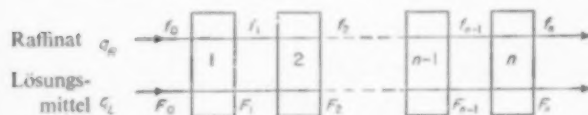


Abb. 11. Maximale Furfurolausbeute im Strömungsrohr und im Rührkessel.

 $T = 150^\circ \text{ Katalysator } 10 \text{ g HCl/l.}$
 $X_0 \text{ in } \frac{\text{g Xylose}}{\text{l. Raffinat}}$

erforderliche innige Vermischung der reagierenden Raffinatphase und der Lösungsmittelphase technisch nicht so gut realisieren lässt wie im Rührkessel, liegt es nahe, als Reaktor eine Kaskade mehrerer gleich grosser Rührkessel ins Auge zu fassen, welche die Vorteile beider Ausführungsformen vereinigt. Für Gleichstrom und für Gegenstrom ergeben sich aus der Materialbilanz verschiedene Endformeln für die Ausbeuteberechnung:

(a) Beim Gleichstromverfahren ergibt sich für einen konstant angenommenen Raffinatdurchsatz q_R und einen ebenfalls konstant angenommenen Lösungsmitteldurchsatz q_L eine in jedem Kessel gleiche, doch von Kessel zu Kessel verschiedene Furfurolkonzentration, die in dem folgenden Schema für das Raffinat mit $f_0 \dots f_n$ und für das Lösungsmittel mit $F_0 \dots F_n$ bezeichnet ist.



Für einen beliebigen n -ten Rührkessel lässt sich dann folgende Bilanz aufstellen:

Zulauf + Neubildung = Ablauf

$$q_R f_{n-1} + q_L F_{n-1} + v_{Rn} \left(\frac{df_n}{d\tau_R} \right) = q_R f_n + q_L F_n \quad (18)$$

Diese wird zur Vereinfachung und zur Einführung des Begriffs der Verweilzeit τ_R der reagierenden Raffinatphase durch Division mit q_R umgeformt zu

$$f_{n-1} + \frac{q_L}{q_R} F_{n-1} + \tau_R \left(\frac{df_n}{d\tau_R} \right) = f_n + \frac{q_L}{q_R} F_n \quad (19)$$

Für eine Kaskade aus n Kesseln erhält man damit n Gleichungen mit $2n$ Unbekannten für die Ablaufkonzentrationen f_n und F_n aus jedem der n Kessel. Zur Lösung dieses Gleichungssystems sind daher weitere n Gleichungen zwischen denselben Unbekannten erforderlich, die sich für den hier zugrundegelegten Fall der vollständigen Einstellung des Verteilungsgleichgewichts aus der Gleichgewichtskurve ergeben.

Um einen ersten Überblick über die Variationsmöglichkeiten des Verfahrens zu gewinnen, wird den weiteren Rechnungen das vereinfachte Dreistoffsystem Wasser-Furfurol-Tetralin zugrundegelegt, bei dem die im System untergeordneten Komponenten Xylose und HCl weggelassen sind, weil sie die Bestimmung durch Weiterreagieren erschweren, ebenso Harz. Für den hier interessierenden Bereich niedriger Konzentrationen lässt sich das Verteilungsgleichgewicht für die bisherige Leittemperatur 150°C durch die Gleichung

$$F_n/f_n = 1,82 + 0,051 f_n \quad (20)$$

ausdrücken, d.h. es besteht ein nahezu konstantes Verhältnis F_n/f_n .

Grundsätzlich kann bei dieser Vereinfachung zwar ein Fehler dadurch entstehen, dass in dem effektiv vorliegenden Vielstoffsystem die durch die Reaktion bewirkte Aenderung der Zusammensetzung nicht entlang der Binodalkurve im Dreistoffsystem Wasser-Furfurol-Tetralin verläuft, wie es hier betrachtet ist, sondern auf einer Binodallfläche, deren Erstreckung in den Raum hinein nicht bekannt ist. Zwar könnte man sich die räumlichen Verhältnisse an Hand der Darstellung eines Vierstoffsystems als Tetraeder klar machen, bei welchem die Xylose (evtl. zusammen mit anderen Begleitstoffen) die Tetraederspitze darstellt. Doch wäre es angesichts der weiter unten zu behandelnden ebenfalls noch unbekannten Auswirkung der im Vorzucker enthaltenen Glukose verfrüht, dieses System schon im jetzigen Stadium der Entwicklung quantitativ festlegen zu wollen.

Das Ergebnis ist für eine Kaskade aus 2 bzw. 3 gleichgrossen Kesseln unter den bisher gewählten Leitbedingungen ($X_0 = 400 \text{ g/l.}$, $T = 150^\circ \text{C}$, 10 g HCl/l.) mit Tetralin als Lösungsmittel in Abb. 12 (ausgezogene Kurve) in Abhängigkeit von

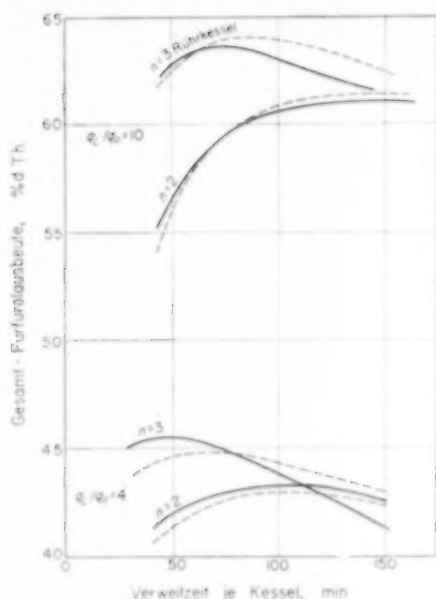


Abb. 12. Gesamtausbeute bei Gleich- und Gegenstrom-Extraktion.

$$X_0 = 400 \frac{\text{g Xylose}}{\text{l. Raffinat}} \quad \text{Tetralin, } 150^\circ\text{C, } 10 \text{ g HCl/l.}$$

Gleichstrom ———— Gegenstrom - - - - -

der Verweilzeit dargestellt und zwar für zwei charakteristische Lösungsmittelzulaufverhältnisse

$$\frac{q_L}{q_R} = 4 \quad \text{und} \quad \frac{q_L}{q_R} = 10.$$

Mit steigendem Zulaufverhältnis steigt die Furfurolausbeute stark an, doch ist der Steigerung

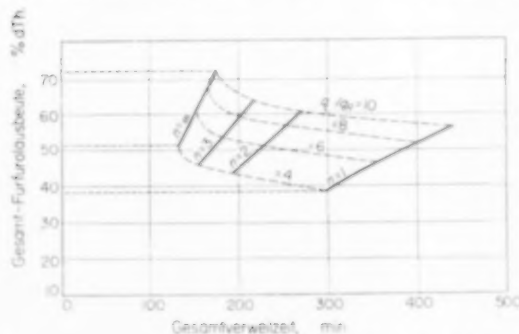
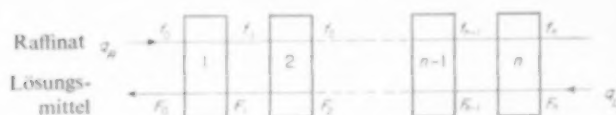


Abb. 13. Maximale Gesamtausbeute bei Gleichstrom-Extraktion (Tetralin, 150°C , 10 g HCl/l.)

$$X_0 = 400 \frac{\text{g Xylose}}{\text{l. Raffinat}}$$

des Zulaufverhältnisses durch die Kosten der Lösungsmittel Rückführung naturgemäß Grenzen gesetzt. Die Ausbeute erreicht für jedes Zulaufverhältnis bei einer bestimmten Verweilzeit der reagierenden Raffinatphase ein Maximum. Dieses liegt bei 3 Kesseln infolge der geringeren Rückvermischung höher als bei 2 Kesseln. Abb. 13 zeigt aber, dass die Zunahme der jeweiligen Maximalausbeute mit steigender Kesselzahl immer geringer wird, so dass es wenig sinnvoll erscheint, mehr als 3–4 Kessel zu verwenden.

(b) Bei Gegenstrom von Raffinat und Lösungsmittel, wie er im folgenden Schema dargestellt ist,



lässt sich, ganz analog zum Gleichstromverfahren, folgende allgemeine Bilanzgleichung für jeden Kessel aufstellen:

$$\text{Zulauf} + \text{Neubildung} = \text{Ablauf}$$

$$q_R f_{n-1} + q_L F_n + \tau_R \left(\frac{df_n}{d\tau_R} \right) = q_R f_n + q_L F_{n-1} \quad (21)$$

bzw. analog Gleichung (18) umgeformt

$$f_{n-1} + \frac{q_L}{q_R} F_n + \tau_R \left(\frac{df_n}{d\tau_R} \right) = f_n + \frac{q_L}{q_R} F_{n-1} \quad (22)$$

Zur Berechnung der Furfurolausbeute setzt man in dem System der n Bilanzgleichungen für die Kaskade jeweils wieder die Gleichgewichtsbeziehung (20) sowie die vorgegebenen Durchflussmengen q_R und q_L , die Verweilzeit τ_R und die Reaktionsgeschwindigkeit der Furfurolbildung gemäß Gleichung (8) ein.

Doch können die hier im Gleichgewicht stehenden Ablaufkonzentrationen f_n und F_{n-1} nicht mehr, wie beim Gleichstrom, schrittweise von Kessel zu Kessel bis zu den Endkonzentrationen weitergerechnet werden, weil beim Gegenstrom nur die Konzentrationen der beiden an den entgegengesetzten Enden der Kaskade in zwei ganz verschiedene Kessel eintretenden Phasen, d.s. f_0 und F_n vorgegeben werden können. Dies bedeutet aber, dass das Gleichungssystem nur als Ganzes

gelöst werden kann. Die am meisten interessierende Endkonzentration F_0 der Lösungsmittelphase wird zwar durch die Materialbilanz des 1. Kessels bestimmt, doch kann diese nicht für sich allein berechnet werden, weil sich auf deren Komponente F_1 schon das Geschehen in der ganzen Reihe der nachfolgenden Kessel ausgewirkt hat.

Einige typische Ergebnisse dieser Berechnung für das Gegenstromverfahren unter den oben gewählten Leitbedingungen ($X_0 = 400$ g/l., $T = 150^\circ\text{C}$, 10 g HCl/l. und Tetralin als Lösungsmittel) sind in Abb. 12 als gestrichelte Linien mit eingetragen. Zwischen Gleichstrom und Gegenstrom besteht ein so geringer Unterschied in den maximalen Furfurolausbeuten, dass in Anbetracht der komplizierteren Apparatur beim Gegenstromprinzip kein Grund für dessen Anwendung spricht.

F. Der Einfluss der sonstigen Reaktionsbedingungen auf die Furfurolausbeute

Alle bisherigen Ergebnisse gelten nur für die zunächst sinnvoll erscheinenden Leitbedingungen 150°C , 10 g HCl/l., $X_0 = 400$ g/l. und Tetralin als Lösungsmittel. Es bleibt demnach noch zu prüfen, ob sich unter anderen Bedingungen höhere Furfurolausbeuten ergeben.

Analoge Berechnungen, jeweils für hohe wie für niedrige Xyloseanfangskonzentrationen, haben nun aber ergeben (Abb. 14), dass bei einer Steigerung der Säurekonzentration von 10 g HCl/l. auf 100 g HCl/l. die Furfurolausbeute (besonders bei hohen Verteilungswerten) nur so unwesentlich zunimmt,

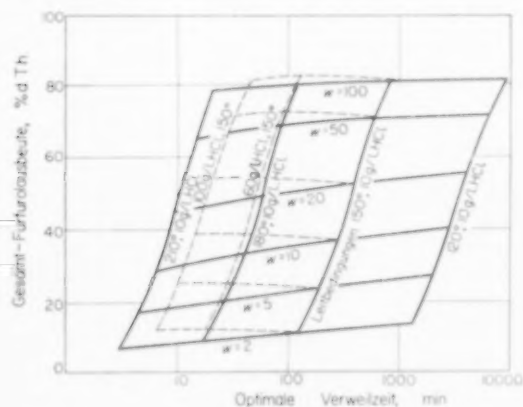


Abb. 14. Einfluss der Temperatur und der Katalysatormenge auf die maximale Furfurolausbeute.

dass der vermehrte Einsatz an der nicht regenerierbaren Säure wohl kaum gerechtfertigt sein dürfte. Selbst wenn man berücksichtigt, dass dabei die optimale Verweilzeit auf etwa 1/10 der bei 1 prozentiger Säure erforderlichen absinkt, sind die laufenden Säurekosten höher als die durch die Verkleinerung des Reaktors mögliche Einsparung an Anlagekosten.

Eine Steigerung der Temperatur von 150° auf 210°C verkürzt die optimale Verweilzeit auf etwa 1/40, doch fällt dabei gleichzeitig die Furfurolausbeute z.B. für die Leitkonzentration 10 g HCl/l. von 52 Prozent auf 46 Prozent; die laufenden Aufheizkosten sind höher als die Einsparung an Anlagekosten.

Bezüglich der Xylose-Anfangskonzentration ist zu sagen, dass zwar bei einer stärkeren Verdünnung der reagierenden Phase eine bedeutend höhere Furfurolausbeute erreichbar ist, doch zeigt auch hier eine Berechnung der Energiekosten für Aufheizung des Reaktionsgemisches, Abtrennung des Furfurols aus dem Lösungsmittel und Transport der grösseren Flüssigkeitsmengen, dass der Mehrgewinn an Furfurol aufgezehrt würde.

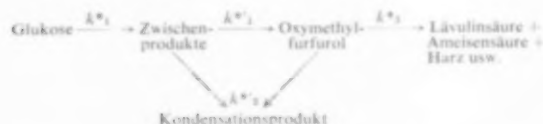
Schliesslich ergeben weitere Durchrechnungen, dass weder ein anderes Lösungsmittel (RIGAMONTI und SPECCAMELA [15]) noch die Verwendung von Schwefelsäure an Stelle der schon von der Vorhydrolyse hier in der Lösung enthaltenen Salzsäure Vorteile bringt. Die anfangs intuitiv gewählten Leitbedingungen können also beibehalten und der weiteren Projektierung des Gesamtverfahrens zugrundegelegt werden. Es sei hier aber besonders darauf hingewiesen, dass ein solches Endurteil bei komplexen Umsetzungen nur aufgrund einer vollständigen quantitativen Durchrechnung aller in Frage kommenden Varianten unter Einbeziehung der Apparate- und Energiekosten zulässig ist, keineswegs schon aufgrund eines oberflächlichen Vergleichs der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder dergleichen.

G. Die Komplizierung der Umsetzung durch Reaktionen von Begleitstoffen

Die als Ausgangsmaterial verfügbare Vorzuckerlösung enthält neben der bisher allein betrachteten Xylose etwa 17 Prozent Hexosen (bezogen auf den Pentosegehalt) als Begleitstoffe, zum überwiegenden

Teil Glukose. Die Glukose wird aber bei den für die Furfurolbildung optimalen Bedingungen in analoger Weise umgesetzt und zwar zu Oxymethylfurfurol, das sich seinerseits weiter zu Lävulinsäure, Ameisensäure und Harz zersetzt (TEUNISSEN [16]; MCKIBBINS [17]). Daneben besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, dass das Oxymethylfurfurol in ähnlicher Weise wie das Furfurol mit den Zwischenprodukten der Zuckerdehydratisierung Kondensationsprodukte bildet. Auch ist bekannt, dass sich Oxymethylfurfurol bei höherer Temperatur leicht dimerisiert, ja bei Destillation sogar Furfurol bildet.

Formuliert man für diese Reaktionen einen analogen Mechanismus, wie er für die Furfurolbildung entwickelt wurde



so lässt sich zwar unter Benutzung der bekannten Geschwindigkeitskonstante für die nach der 1. Ordnung verlaufende Glukosedehydratisierung (SEAMAN [18]) und die ebenfalls nach der 1. Ordnung verlaufende Oxymethylfurfurolzerersetzung (SINGH *et al.* [19], MCKIBBINS [17]) sowie unter der Annahme einer entsprechenden Kondensationsreaktion 2. Ordnung ein erster Überblick über das Ausmass der Umsetzung der Begleitstoffe für sich allein gewinnen. Doch ist nicht ohne eingehende kinetische Messungen abzuschätzen, bis zu welchem Grade eine weitere Reaktion zwischen einerseits der Glukose und ihren Folgeprodukten und andererseits der Xylose und ihren Folgeprodukten eintritt.

Hier scheint dem Verfasser nun die Grenze für eine konsequente Anwendung der Rechenmethoden der technischen Reaktionskinetik zu liegen, insofern als die durch weitere systematische kinetische Untersuchungen zu erwartende Verbesserung des Ergebnisses den dafür erforderlichen Aufwand nicht mehr rechtfertigt.

Nachdem die bisherigen Berechnungen ergeben haben, dass die Umsetzung am besten bei 150 °C und einer Katalysatorkonzentration von 10 g HCl/l. in einer Kaskade aus 3-4 Rührkesseln mit einer Xylose-Anfangskonzentration $X_0 = 400$ g/l.

und Tetralin als Lösungsmittel im Gleichstromverfahren durchgeführt wird, ist es vielmehr angebracht, in einer in Hinblick auf die gross-technische Durchführung entworfenen halbtechnischen Versuchsapparatur (Abb. 15) den Einfluss der Glukose sowie die Probleme der Korrosion, der Trennung von Lösungsmittel- und reagierender Phase, des Phasengleichgewichts im Vielstoffsystem usw. zu untersuchen. Dies kann jetzt rationeller und schneller durchgeführt werden als ohne Kenntnis der oben dargelegten kinetischen Grundlagen der Umsetzung.

III. DIE PROJEKTIERUNG UND KALKULATION DES GESAMTVERFAHRENS

Aufgrund des nunmehr vorliegenden Überblicks wurde – ausgehend vom Prinzip der Reaktorkaskade und der Zusammensetzung des anfallenden Reaktionsgemisches – das gesamte Verfahren systematisch Stufe für Stufe durchprojektiert.

Bei der Betrachtung der spezifischen Reaktorkosten für verschiedene Kesselgrössen ergab sich noch eine weitere Rationalisierungsmöglichkeit daraus, dass man an Stelle von drei Rührkesseln deren vier benutzt, diese jedoch nicht bei der optimalen Verweilzeit, sondern mit einer etwas kürzeren Verweilzeit betreibt. Dadurch sinkt die Furfurolausbeute nur ganz unwesentlich, wohingegen die Einsparungen an Apparatvolumen und damit an Apparatkosten beachtlich sind.

Die Abtrennung des Furfurols aus der Lösungsmittelphase erfolgt in einer Vakuumkolonne (Abb. 16) bei rd. 100 Torr. Die anschliessende Reinigung des Furfurols ist praktisch identisch mit derjenigen beim bekannten Quaker-Oats-Verfahren zur Gewinnung von Furfurol aus pflanzlichen Abfällen.

Die Kalkulation zeigt, dass das Verfahren bezüglich der Fertigungskosten (Fabrikations-spesen) durchaus mit den bekannten Furfurol-gewinnungsverfahren konkurrieren könnte. Doch ergeben analog durchgeführte Betrachtungen anderer Verwertungsmöglichkeiten des Vorzuckers der Holzhydrolyse, dass dieser dort wesentlich höher bewertet werden kann; seine Verwendung für Furfurol ist daher wirtschaftlich nicht sinnvoll.

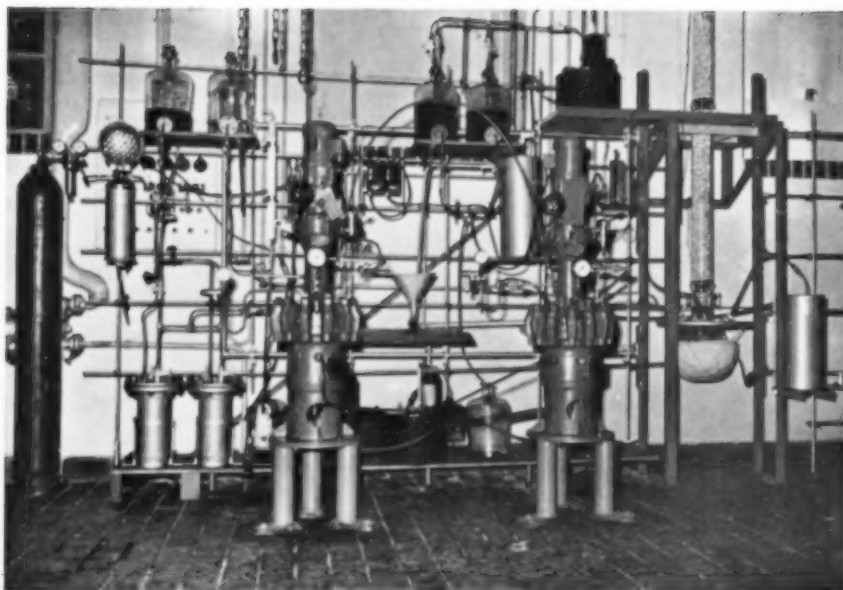


Abb. 15. Halbtechnische Versuchsanordnung.

VOL.
14
1961

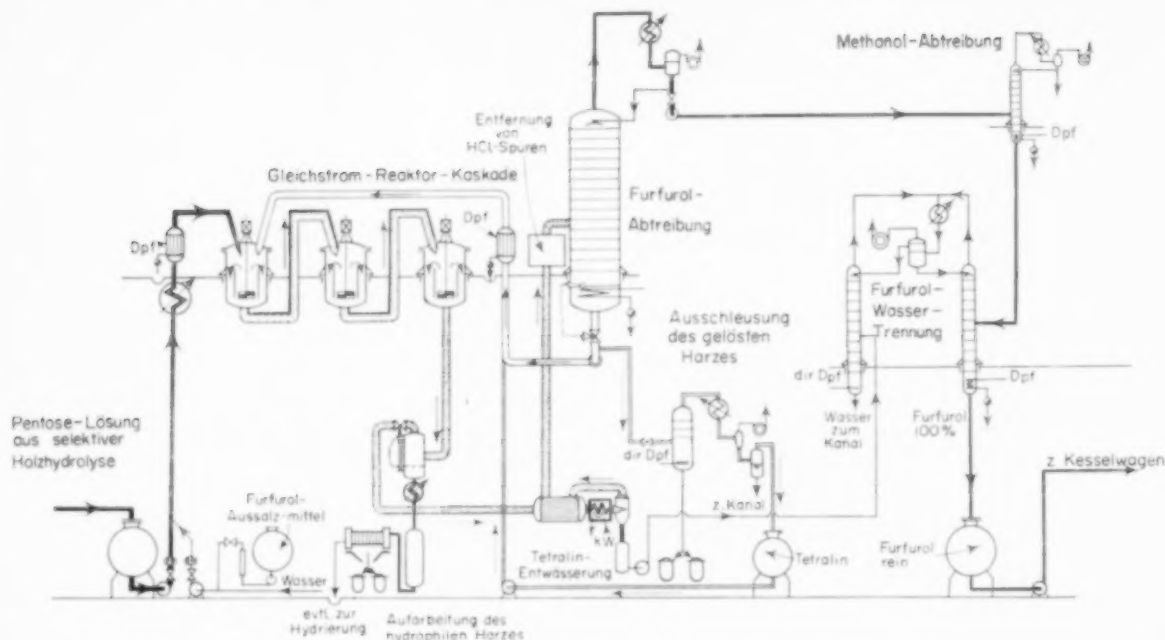


Abb. 16. Vorläufiges Apparateschema einer Anlage zur Gewinnung von 300 moto Furfurol.

IV. DIE ZUSAMMENFASSENDE SCHLUSSBETRACHTUNG

Das vorstehend behandelte Beispiel der Furfurolherstellung ist gewählt, weil es die verschiedenen Einflüsse in Experiment und Theorie so durchsichtig darzustellen erlaubt. Es stellt aber keineswegs einen extremen Einzelfall dar; auch bei einem anderen Abtrennungsverfahren für das Furfurol, nämlich der Destillation, ist die Anwendbarkeit dieser Berechnungsmethode erwiesen.

Als Beispiel für den in der Technik wahrscheinlich häufigen Fall, dass man auch schon bei sehr unvollständiger Kenntnis des Reaktionsmechanismus durch konsequente Anwendung der Methoden der technischen Reaktionskinetik die optimalen Reaktionsbedingungen sowie Form und Grösse des Reaktors festlegen kann, sei hier die schon in anderem Zusammenhang genannte Hexogen-Synthese angeführt (SCHOENEMANN [8]). Bei dieser wird der durch die Hydrolyse des Hexamethylentetramins als Neben- bzw. Zwischenprodukt entstandene Formaldehyd durch die chemische Abfangreaktion der Kondensation mit Ammonium-

nitrat zu Methylennitramin vor der unerwünschten Selbstpolymerisation und der anschließenden Bildung gefährlicher Salpetrigsäureester bewahrt. Obwohl der damals grösstenteils noch unerklärliche Reaktionsmechanismus sich nach den einleuchtenden Ausführungen von KLINKENBERG [20] als äusserst komplex herausgestellt hat (Abb. 17) – an nicht weniger als drei Stellen stehen Parallelreaktionen miteinander in Konkurrenz – hat doch schon eine erste Aufstellung von Geschwindigkeitsgleichungen (SCHOENEMANN [8]) genügt, dieses komplexe Geschehen mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben und daraufhin die sehr spezielle Apparatur zu projektieren und zu bauen.

Zusammenfassend stellt sich die geschilderte Methode zur Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen für ein neues Verfahren wie folgt dar:

(1) Aufbauend auf einem hypothetisch angenommenen Reaktionsmechanismus werden Geschwindigkeitsgleichungen entwickelt, diese dann experimentell kontrolliert und Reaktionsmechanismus und Geschwindigkeitsgleichungen solange variiert, bis das in Frage stehende Reaktionsgeschehen in dem interessierenden Bereich durch die Geschwindig-

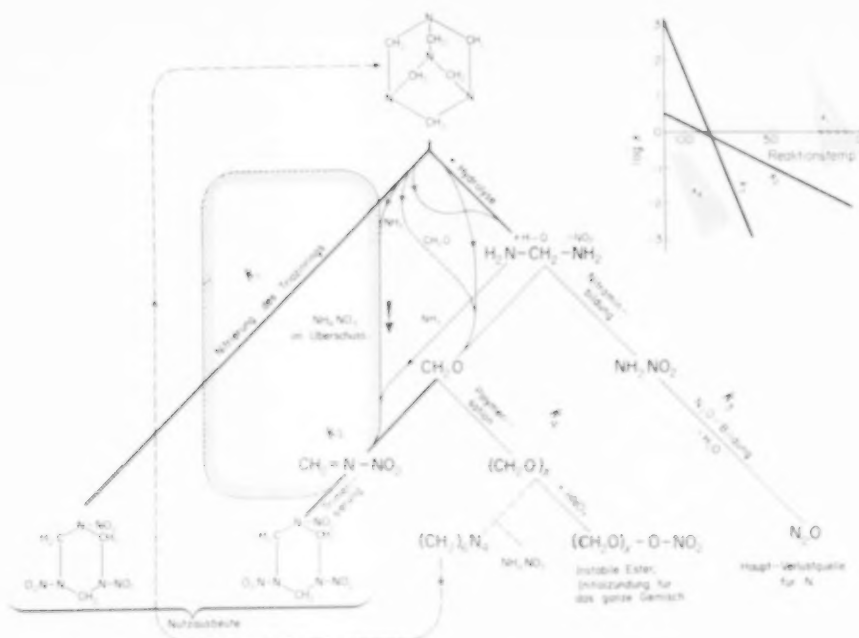


Abb. 17. Die Hexogen-Synthese durch Nitrierung von Hexamethylen-diamin als Beispiel einer komplexen Reaktion.

keitsgleichungen mit einer für die Projektierung genügenden Genauigkeit beschrieben wird.

(2) Mit diesen Geschwindigkeitsgleichungen wird für den ganzen Bereich der überhaupt in Frage kommenden Reaktionsbedingungen die Ausbeute berechnet und

(3) das optimal erscheinende Ergebnis durch Einbeziehung der Kosten und sonstigen Gesichtspunkte auf seine Wirtschaftlichkeit kontrolliert.

Eine solche reaktionskinetisch fundierte und auf Ganzheitsbetrachtung gerichtete Projektierung eines neuen Verfahrens stellt das umfassendste und zugleich logisch best aufgebaute Schema all der vielfältigen Gesichtspunkte der chemischen Industrie und damit ein wichtiges Element auch von Forschung und Lehre dar.

Anerkennung—Der Verfasser ist der Rheinauer Holzhydrolyse GmbH., Mannheim, der Max-Buchner-Forschungsstiftung, der Pfaudler-Werke AG., Schwetzingen und der Quickfit GmbH., Wiesbaden, für ihre Unterstützung sowie seinen Mitarbeitern H. HOFMANN, K. H. SIMMROCK, M. LEISER und H. BRÜCK für ihre Hilfe bei der Bearbeitung zu Dank verpflichtet.

BEZEICHNUNGEN

c	= Konzentration allgemein	
f	= Furfurolkonzentration in der reagierenden Raffinatphase	g Xyloseäquiv./l.
F	= Furfurolkonzentration in der Lösungsmittelphase	g Xyloseäquiv./l.
H	= Konzentration des Furfurolharzes	g Xyloseäquiv./l.
k	= Geschwindigkeitskonstante	
	für eine Reaktion 1. Ordnung	h^{-1}
	für eine Reaktion 2. Ordnung	$(g \text{ Xyloseäquiv./l.})^{-1} h^{-1}$
K	= Konzentration des Kondensationsproduktes Verteilungskoeffizient	g Xyloseäquiv./l.
q	= Durchsatz	l/hr
t	= Zeit	hr
τ	= Mittlere Verweilzeit	hr
v	= Volumen des Einzelkessels einer Rührkesselskaskade	l.
W	= Verteilungswert	
X	= Xylosekonzentration	g/l.
Z	= Konzentration des Zwischenproduktes	g Xyloseäquiv./l.

Indices

R	= Reagierende Raffinatphase
L	= Lösungsmittelphase
0	= Zulauf
n	= Beliebiger Kessel einer Rührkesselskaskade ($n = 1 \dots n$)

LITERATUR

- [1] WATERMAN H. J. *J. Inst. Petrol.* 1957 **43** 315.
- [2] VAN KREVELEN D. W. *Helv. Chim. Acta* 1958 **41** 636.
- [3] PIRET E. L. und MITARBEITER *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1959 **3** 384.
- [4] DENBIGH, K. G. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 125.
- [5] KÜCHLER L. und HORN H. *Chem.-Ing.-Tech.* 1959 **31** 1.
- [6] SCHOENEMANN K. *Chem. Industr., Düsseldorf* 1953 **7** 529.
- [7] SCHOENEMANN K. und HOFMANN H. *Chem.-Ing.-Tech.* 1957 **29** 665.
- [8] SCHOENEMANN K. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **8** 161.
- [9] DUNLOP A. P. *The Furans*. ACS Monograph No. 119. Reinhold, New York 1953.
- [10] ROOT D. F., Ph.D. Thesis, University of Wisconsin 1956.
- [11] CORRIGAN T. H. *Chem. Engng.* 1954 **61** 218.
- [12] SCHOENEMANN K. *Chim. et Industr.* 1958 **80** 140.
- [13] SCHOENEMANN K. *Dechema-Monogr.* 1959 **34** 92.
- [14] HOFMANN H. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **8** 113.
- [15] RIGAMONTI R. und SPECCAMELA E. *Chim. e Industr.* 1953 **35** 787.
- [16] TEUNISSEN H. P. *Rec. Trav. Chim.* 1930 **49** 784.
- [17] McKIBBINS S. W. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin 1958.
- [18] SEAMAN J. F. *Industr. Engng. Chem.* 1945 **37** 43.
- [19] SINGH B., DEAN G. R. und CANTOR S. M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1948 **70** 517.
- [20] KLINKENBERG A. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 176.
- [21] SCHOENEMANN K. *Dechema-Monogr.* 1952 **29** 203.

DISCUSSION

Dr. Hofmann: Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Furfurolbildung aus wässrigen Pentoselösungen haben wir eine allgemein anwendbare graphische Methode zur Berechnung des chemischen Umsatzes bei Gemischtphasereaktionen in Rührkesselskaskaden entwickelt. Diese Methode hat gegenüber der früher angegebenen numerischen Methode (H. Hofmann, *Chem. Engng. Sci.* 1957 8 113) vor allem dann Vorteile, wenn sich das mit der Konzentration verändernde Verteilungsgleichgewicht nicht durch einfache lineare Beziehungen erfassen lässt.

Im stationären Betriebszustand, bei dem sich die Konzentrationen in den einzelnen Kesseln einer Kaskade nicht mehr mit der Zeit ändern, lässt sich für den Fall einer volumenkonstanten Reaktion, unter gleichzeitiger Extraktion im Gegenstrom, die Materialbilanz einer Komponente (hier des Furfurols) für einen beliebigen n -ten Kessel der Kaskade in folgender allgemeiner Form darstellen.

Zulauf im Raffinat + Lösungsmittel + Neubildung durch Reaktion im Raffinat + Lösungsmittel
Ablauf im = Raffinat + Lösungsmittel

$$q_R \cdot f_{n-1} + q_L \cdot F_{n-1} + V_R \left(\frac{df}{d\tau_R} \right)_n + V_L \left(\frac{dF}{d\tau_L} \right)_n = q_R \cdot f_n + q_L \cdot F_n \quad (1)$$

bzw. umgeformt

$$q_R \left[\left(f_{n-1} + \tau_R \left(\frac{df}{d\tau_R} \right)_n \right) - f_n \right] = -q_L \left[\left(F_{n-1} + \tau_L \left(\frac{dF}{d\tau_L} \right)_n \right) - F_n \right] \quad (2)$$

Im speziellen Fall der Furfurolbildung vereinfachen sich die Gleichungen insofern, als in der Lösungsmittelphase die Bildungsgeschwindigkeit $(dF/d\tau_L) = 0$ ist. Eine derartige Materialbilanzgleichung gilt für jeden einzelnen Kessel der Kaskade, so dass man ein System von n Gleichungen mit $2n$ Unbekannten (f_n, F_n) erhält. Weiterhin besteht zwischen den beiden Phasen, sofern sich das Verteilungsgleichgewicht einstellt, für die Konzentrationsverteilung die Beziehung

$$\frac{F_n}{f_n} = \psi(f)$$

Beide Beziehungen lassen sich graphisch in einem Diagramm darstellen. Wählt man als Ordinate die Konzentration in der Lösungsmittelphase F und als Abszisse die Konzentration der Raffinatphase f , so erhält man für das Phasengleichgewicht die bekannte Gleichgewichtskurve (Abb. 1).

Die Materialbilanzbeziehung, umgeformt zu

$$\frac{F_{n-1} - F_n}{[f_{n-1} + \tau_R(df/d\tau_R)_n] - f_n} = \frac{F_{n-1} - F_n}{f'_{n-1} - f_n} = -q_R/q_L$$

stellt die Gleichung einer Geraden durch die zwei Punkte F_{n-1}, f'_{n-1} und F_n, f_n mit der Steigung $-q_R/q_L$ dar.

Man findet nun die Ablaufkonzentrationen aus den einzelnen Kesseln und damit den chemischen Umsatz in der ganzen Kaskade durch folgenden Treppenzug: Trägt man, ausgehend von den bekannten Zulaufkonzentrationen F_0 und f_0 , auf der Abszisse nach rechts den Betrag $\tau_R(df/d\tau_R)_1$ ab, so erhält man den einen Punkt der Geraden F_0, f'_0 . Der zweite Punkt, F_1, f_1 muss auf derjenigen Geraden liegen, die mit der Steigung $-q_R/q_L$ durch den Punkt F_0, f'_0 geht. Andererseits muss der Punkt F_1, f_1 aber auch auf der Gleichgewichtskurve liegen, wenn die aus dem Kessel ablaufenden Phasen miteinander im Gleichgewicht gestanden haben. Der Schnittpunkt von Arbeitsgerade und Gleichgewichtskurve gibt also die gesuchten Ablaufkonzentrationen F_1, f_1 . Beginnt man analog im Punkt F_1, f_1 , so erhält man F_2, f_2 usw.

Die Länge der Strecke $\tau_R(df/d\tau_R)_n$, die dem Umsatz im n -ten Rührkessel entspricht, hängt von der zunächst noch unbekannten, erst zu bestimmenden Ablaufkonzentration f_n in den betreffenden Kesseln ab. Zweckmässigerweise trägt man sich daher zu ihrer Festlegung in das gleiche Diagramm nach unten die Grösse $\tau_R(df/d\tau_R)_n$ als Funktion von f_n auf und verschiebt die Arbeitsgerade mit der Steigung $-q_R/q_L$ so lange, bis sie auf der Abszissenparallele durch die bekannte Zulaufkonzentration eine Strecke BC abschneidet, die ebenso gross ist wie der Wert $\tau_R(df/d\tau_R)_n$, der sich für den Abszissenwert f_n des dabei erhaltenen Schnittpunktes A dieser Geraden mit der Gleichgewichtskurve errechnet.

In analoger Weise wie für die Gleichstromextraktion, lässt sich auch für die Extraktion im Gegenstrom der Umsatzgrad ermitteln. Ausgehend von der Materialbilanzgleichung für den n -ten Rührkessel

$$q_R \cdot f_{n-1} + q_L \cdot F_n + V_R \left(\frac{df}{d\tau_R} \right)_n = q_R \cdot f_n + q_L \cdot F_{n-1}$$

bzw. umgeformt

$$q_R \left(\left[f_{n-1} + \tau_R \left(\frac{df}{d\tau_R} \right)_n \right] - f_n \right) = q_L (F_{n-1} - F_n)$$

ergibt sich der Ausdruck:

$$\frac{F_{n-1} - F_n}{[f_{n-1} + \tau_R(df/d\tau_R)_n] - f_n} = \frac{F_{n-1} - F_n}{f'_{n-1} - f_n} = \frac{q_R}{q_L}$$

Trägt man also wieder in einem F - f -Diagramm einerseits, die Gleichgewichtskurve und andererseits die Materialbilanz jetzt aber als Gerade mit positiver Steigung q_R/q_L ein (Abb. 2), so besagt die Materialbilanzbeziehung, dass sich in dem rechtwinkligen Dreieck $A'B'C'$ die Seite $A'B' = F_{n-1} - F_n$ zu der Seite $B'C' = [f_{n-1} + \tau_R(df/d\tau_R)_n] - f_n$ verhalten muss wie q_R/q_L .

Man findet daher die unbekannte Ablaufkonzentration des Lösungsmittels aus dem ersten Rührkessel F_0 und der reagierenden Phase aus dem letzten Rührkessel f_n , indem

man zunächst einen beliebigen Wert für die Ablaufkonzentration f_n auf der Abszisse annimmt (vorausgesetzt, dass das zulaufende Lösungsmittel der Konzentration $F_n = 0$ hat, sonst muss man mit dem Punkt f_n, F_n beginnen) und in diesem Punkt eine Arbeitsgerade mit der Steigung q_n/q_L anträgt. Auf der Abszissenparallele durch F_{n-1} , d.h. die Konzentration des Lösungsmittels, das mit der reagierenden Phase der angenommenen Konzentration f_n im ersten Kessel im Gleichgewicht gestanden hat, trägt man dann von deren Schnittpunkt mit der Arbeitsgeraden nach links den Wert $\tau_n(df/dr_n)_n$ ab und erhält damit die Ordinatenparallele f_{n-1} , die beim Ordinatenwert F_{n-2} die Gleichgewichtskurve schneidet. Trägt man dann wieder auf der Abszissenparallele durch F_{n-2} von deren Schnittpunkt mit der Arbeitsgeraden nach links die Strecken

$$\tau_n(df/dr_n)_n + \tau_n(df/dr_n)_{n-1}$$

ab, so erhält man die Ordinatenparallele f_{n-2} usw. Man muss nun durch Probieren den Fusspunkt der Arbeitsgeraden so lange variieren, bis mit f_0 die Zulaufkonzentration der reagierenden Phase (meist $f_0 = 0$) erreicht wird. Dieses Probieren ist aber einfacher und schneller als die numerische Lösung des entsprechenden Gleichungssystems, vor allem dann, wenn die Zahl der Rührkessel in der Kaskade grösser wird.

Das vorgeschriebene graphische Verfahren ist sehr ähnlich dem Treppenzugverfahren für die Berechnung von Stoff-

trennprozessen. Hinzu kommt lediglich, dass die Abweichung von der bei Stofftrennprozessen meist vorliegenden linearen Materialbilanzbeziehungen, die ihre Ursache in dem chemischen Umsatz hat, durch eine entsprechende stufenweise Verschiebung der Arbeitsgeraden berücksichtigt werden muss.

Natürlich ist die Methode nicht auf eine Abtrennung durch Extraktion beschränkt, sondern lässt sich auch auf andere Abtrennungsarten anwenden. Sofern z.B. die Abtrennung durch Destillation erfolgt, muss natürlich als Gleichgewichtskurve diejenige für das Konzentrationsgleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit benutzt werden usw.

Auch lässt sich durch eine entsprechende Korrektur der Konzentrationsdifferenz ($F_{n-1} - F_n$) in der Lösungsmittelphase die Methode so modifizieren, dass sie auf Reaktionen anwendbar ist, bei denen die Umsetzungsgeschwindigkeit in der Lösungsmittelphase nicht Null ist.

Schliesslich kann auch der Fall berücksichtigt werden, dass sich in den einzelnen Rührkesseln kein Phasengleichgewicht eingestellt hat, indem statt der Gleichgewichtsbeziehung eine Beziehung für die Stoffaustauschgeschwindigkeit benutzt wird. In der graphischen Darstellung äussert sich das in der Weise, dass die Gleichgewichtskurve durch eine Kurve der wirklichen Konzentrationsverhältnisse zwischen den Phasen ersetzt wird, deren Lage je nach der verfügbaren Berührungsdauer in den Kesseln verschieden ist.

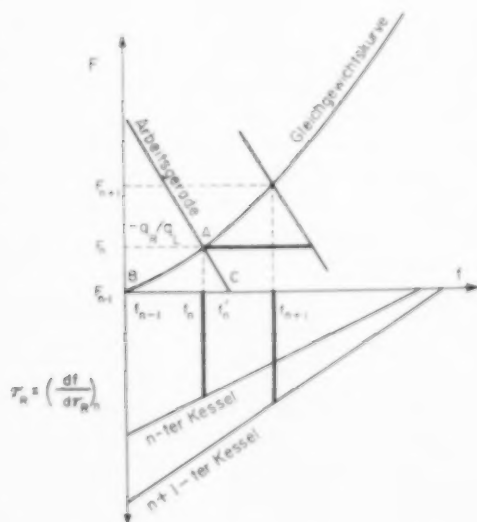


Abb. 1. Graphische Ermittlung des Umsatzes bei Gemischtphasereaktionen im Gleichstromverfahren.

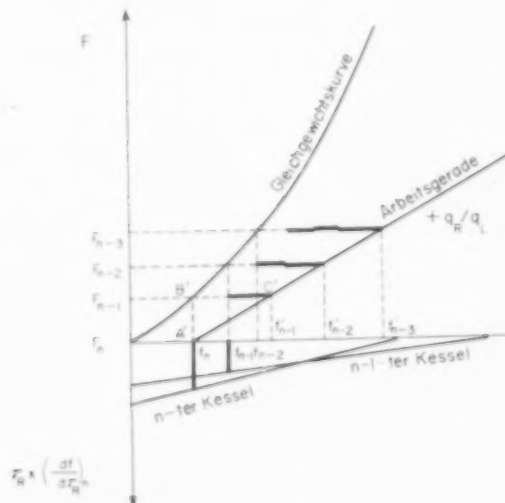


Abb. 2. Graphische Ermittlung des Umsatzes bei Gemischtphasereaktionen im Gegenstromverfahren.

B3. Selectivity in consecutive reactions

H. A. G. CHERMIN and D. W. VAN KREVELEN*

Central Laboratory, Staatsmijnen in Limburg, Geleen, Netherlands

Abstract—The course of consecutive reactions comprising two reaction stages is calculated. An examination is made of the effect which the order of the two reactions has on the yields of intermediate and final products.

A number of graphs are constructed showing the influence of time and reaction conditions on the concentration of the intermediate and final products.

Finally, general conclusions are drawn on the optimum selectivity.

Résumé—On a calculé la marche des réactions consécutives se composant de deux phases de réaction. On a étudié l'influence de l'ordre des deux phases de réaction sur le rendement en produit intermédiaire et en produit final. On a établi un nombre de graphiques représentant l'influence du temps et des conditions de réaction sur la concentration du produit intermédiaire et du produit final. On a tiré des conclusions générales relatives à la sélectivité optimum.

Zusammenfassung—Es wurde der Verlauf von aus zwei Stufen bestehenden Folgereaktionen berechnet. Man hat weiter geprüft, welchen Einfluss die Ordnung beider Reaktionsstufen auf die Ausbeute an Zwischen- und Endprodukt ausübt. Es wurde eine Anzahl Diagramme konstruiert, in denen der Einfluss von Zeit und Reaktionsverhältnissen auf die Konzentration von Zwischen- und Endprodukt dargestellt ist. Zum Schluss wurden allgemeine Schlussfolgerungen über optimale Selektivität gezogen.

INTRODUCTION

CHEMICAL reactions, in the laboratory and industry, generally do not proceed in such a way as to enable a well-defined basic product to be transformed into a single end product. Mostly one of the following contingencies may occur:

- (1) the basic products react along different routes to yield different end products (parallel reactions);
- (2) the basic products react with foreign substances (e.g. contaminations, solvents etc.) to undesirable end products (side reactions);
- (3) the basic products are converted into the end product via one or more intermediate products (consecutive reactions).

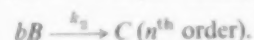
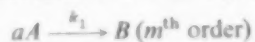
N.B. In the field of chemical engineering practice the most important case is that in which the desired product, in its turn, reacts further to yield less desirable, or undesired, end products.

With each of these reactions it is essential to know the ratio between the concentration of the desired product and the concentration of the less desirable, or undesired, product.

With regard to the consecutive reactions, we made a study of the way in which the concentrations of the intermediate and end products are related with time and reaction conditions. An outline of this study is given below.

Kinetics

In this discussion we shall restrict ourselves to a consideration of consecutive reactions proceeding in two stages. When there are more reaction stages, the problem can be treated along analogous lines; a convenient representation of the results obtained then is difficult to give, however. Let us assume that the reaction under consideration proceeds in accordance with the equations



* Present address: Algemene Kunstzijde, Unie, N.V., Arnhem.

Selectivity in consecutive reactions

The rates with which the various components form, or vanish, are given by the differential equations

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^m \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{a} k_1 C_A^m - k_2 C_B^n \quad (2)$$

and

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{b} k_2 C_B^n \quad (3)$$

Writing these equations in a dimensionless form, we get :

$$-\frac{dC_A^*}{d\tau} = C_A^{*m} \quad (4)$$

$$\frac{dC_B^*}{d\tau} = C_A^{*m} - \frac{1}{S} C_B^{*n} \quad (5)$$

and

$$\frac{dC_C^*}{d\tau} = \frac{1}{S} C_B^{*n} \quad (6)$$

with $C_A^* = 1$
 $C_A^* = C_B^* = 0$ } if $\tau = 0$, as initial condition,

and $C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$,
as boundary condition.

In these equations

$$C_A^*, C_B^* \text{ and } C_C^* = \frac{C_A}{C_{A_0}}, \frac{aC_B}{C_{A_0}} \text{ and } \frac{abC_C}{C_{A_0}} \text{ resp.}$$

where C_{A_0} = initial concentration of component A,

$$\tau = k_1 C_{A_0}^{m-1} t \text{ (dimensionless time)} \quad (7)$$

$$S = a^{n-1} C_{A_0}^{m-n} \frac{k_1}{k_2} \text{ (selectivity parameter)} \quad (8)$$

Combination of equations (5) and (6) gives

$$\frac{dC_B^*}{dC_C^*} = S \frac{C_A^{*m}}{C_B^{*n}} - 1 \quad (9)$$

Table 1. Family of consecutive reactions

$A \rightarrow B$ (0 order) $B \rightarrow C$ (0 order) $\tau = \frac{1}{C_{A_0}} k_1 t$ $S = \frac{k_1}{k_2}$				
$A \rightarrow B$ (0 order) $A \rightarrow C$ (1st order) $\tau = \frac{1}{C_{A_0}} k_1 t$ $S = \frac{1}{C_{A_0}} \frac{k_1}{k_2}$	$A \rightarrow B$ (1st order) $B \rightarrow C$ (1st order) $\tau = k_1 t$ $S = \frac{k_1}{k_2}$	$A \rightarrow B$ (1st order) $B \rightarrow C$ (0 order) $\tau = k_1 t$ $S = C_{A_0} \frac{k_1}{k_2}$		
$A \rightarrow B$ (0 order) $2B \rightarrow C$ (2nd order) $\tau = \frac{1}{C_{A_0}} k_1 t$ $S = \frac{1}{C_{A_0}^2} \frac{k_1}{k_2}$	$A \rightarrow$ (1st order) $2B \rightarrow C$ (2nd order) $\tau = k_1 t$ $S = \frac{1}{C_{A_0}} \frac{k_1}{k_2}$	$2A \rightarrow B$ (2nd order) $2B \rightarrow C$ (2nd order) $\tau = C_{A_0} k_1 t$ $S = 2 \frac{k_1}{k_2}$	$2A \rightarrow B$ (2nd order) $B \rightarrow C$ (1st order) $\tau = C_{A_0} k_1 t$ $S = C_{A_0} \frac{k_1}{k_2}$	$2A \rightarrow B$ (2nd order) $B \rightarrow C$ (0 order) $\tau = C_{A_0} k_1 t$ $S = \frac{1}{2} C_{A_0}^2 \frac{k_1}{k_2}$

It will be evident now that the ratio C_B^*/C_C^* depends only on the parameter S , hence its name "selectivity parameter." In this treatise we shall deal only with those cases where m and n denote whole numbers varying from 0 up to and including 2. We then find the "family of consecutive reactions" (see Table I).

From formulae (4), (5) and (6) it follows that the dimensionless concentrations C_A^* , C_B^* and C_C^* are functions of the dimensionless time τ and the dimensionless ratio of the reaction velocity constants, S , the selectivity parameter. The literature gives some solutions for the above-mentioned system of simultaneous differential equations (see for example JUNGERS *et al.* [5] and CHIEN [3]). A summary of the solutions that are possible with m and n varying from 0-2 is given in Appendix I. Written in the shape of a formula, however, the majority of the solutions are rather complex, and do not allow of promptly deriving information about the change in concentration as a function of time and selectivity parameter. For this reason the solutions are represented in the form of plots.

Graphs 1-9

In the graphs 1-9 the numerical values of the dimensionless concentrations found with m and n varying over the above-mentioned range, have been plotted versus time and reaction conditions (selectivity parameter)*. Each of the graphs consists of two parts:

- part (a) showing the dimensionless concentration of the intermediate product (C_B^*) as function of dimensionless time (τ) and selectivity parameter (S), and
- part (b) - the "selectivity diagram" - where C_B^* is plotted versus C_C^* , with S serving as parameter. From these figures the change in concentration of the components A , B and C as a function of time and reaction conditions can be read in a simple manner.

*The calculations were made with the aid of tables for Bessel functions (WATSON [7]) exponential integrals (JAHNKE and EMDE [4]) and a portable calculating machine. With $m = 1$ and 2 and $n = 1$ and 2, the calculations were also carried out on an electrical analogue. The results of the two methods agreed within 2 per cent.

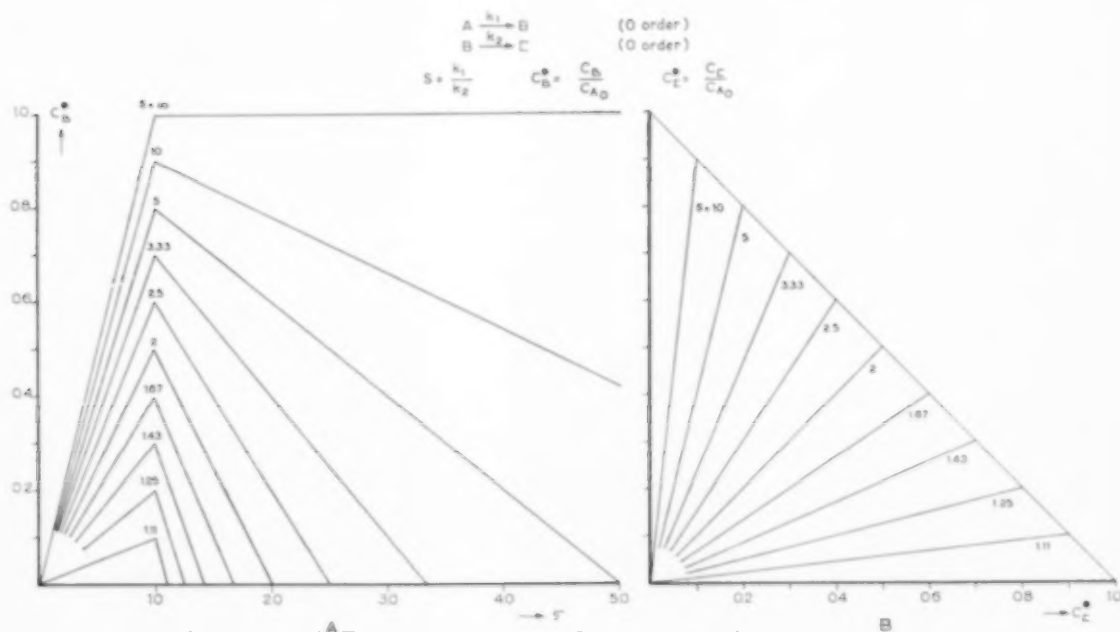


FIG. 1. Consecutive Reactions.

Selectivity in consecutive reactions

FIG 2 CONSECUTIVE REACTIONS

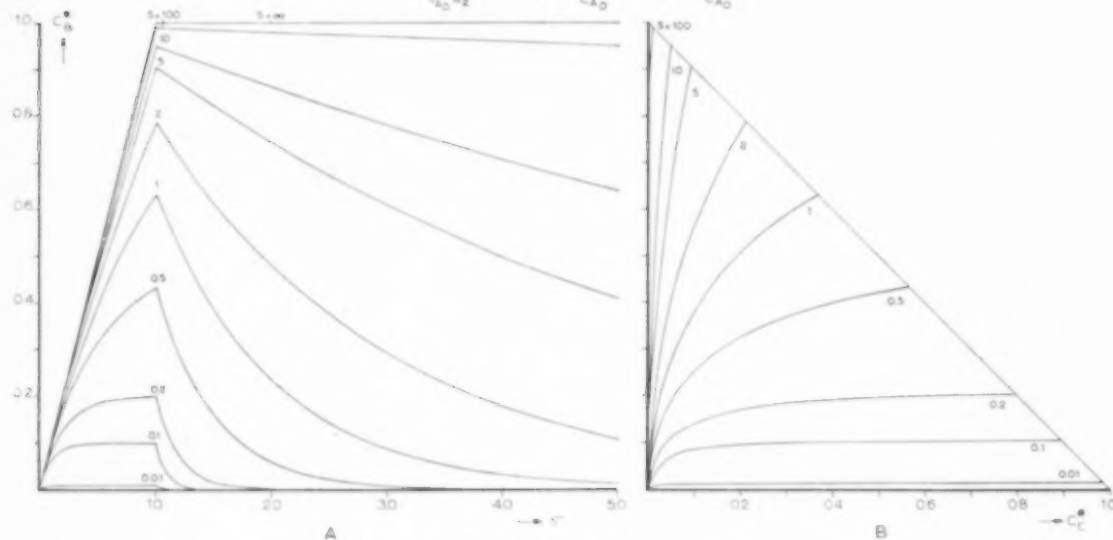
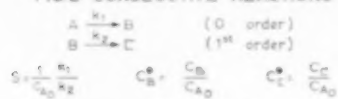


FIG. 2. Consecutive Reactions.

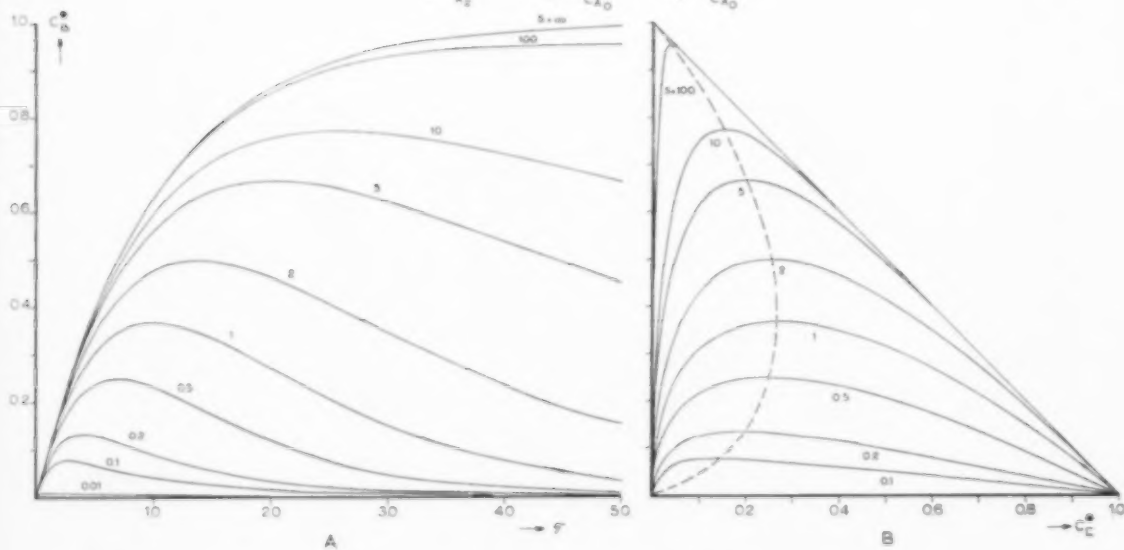
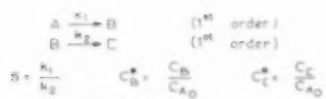


FIG. 3. Consecutive Reactions.

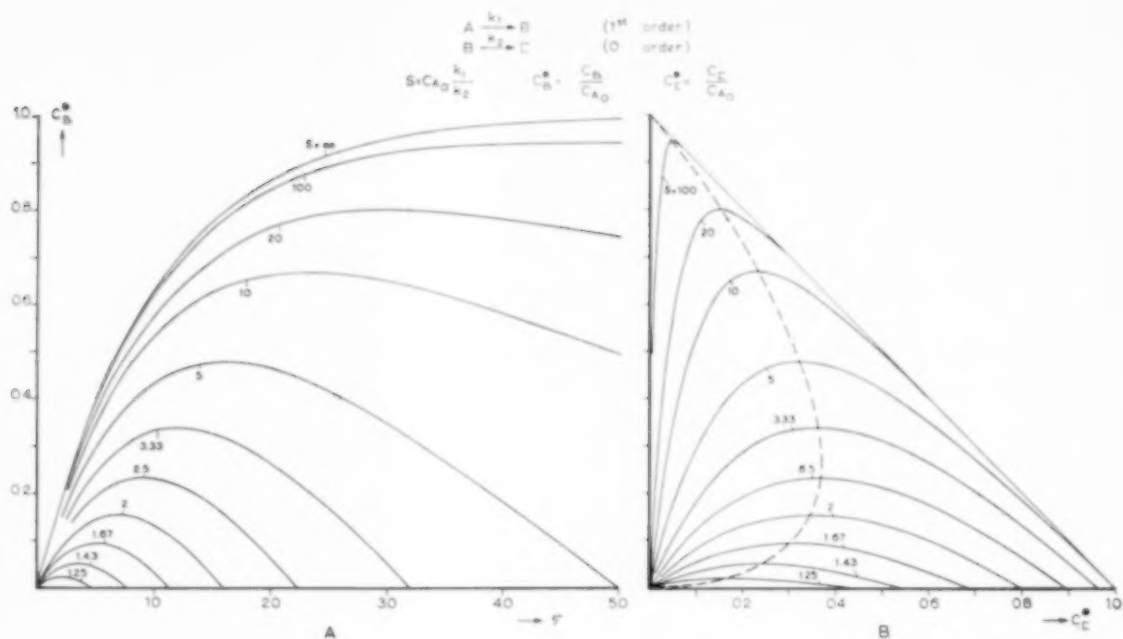


FIG. 4. Consecutive Reactions.

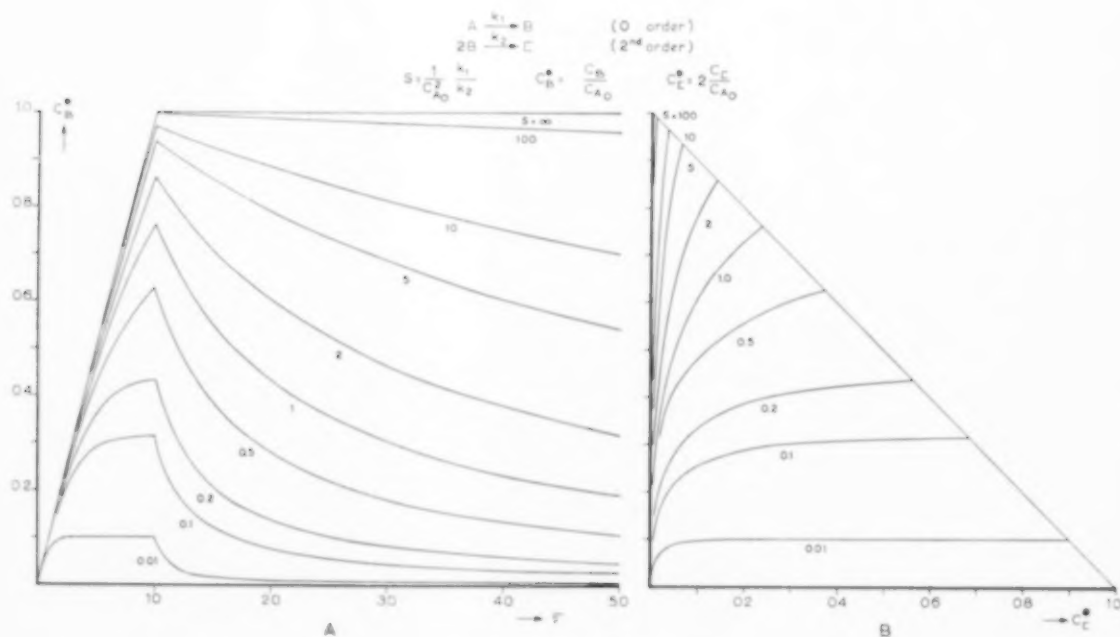


FIG. 5. Consecutive Reactions.

Selectivity in consecutive reactions

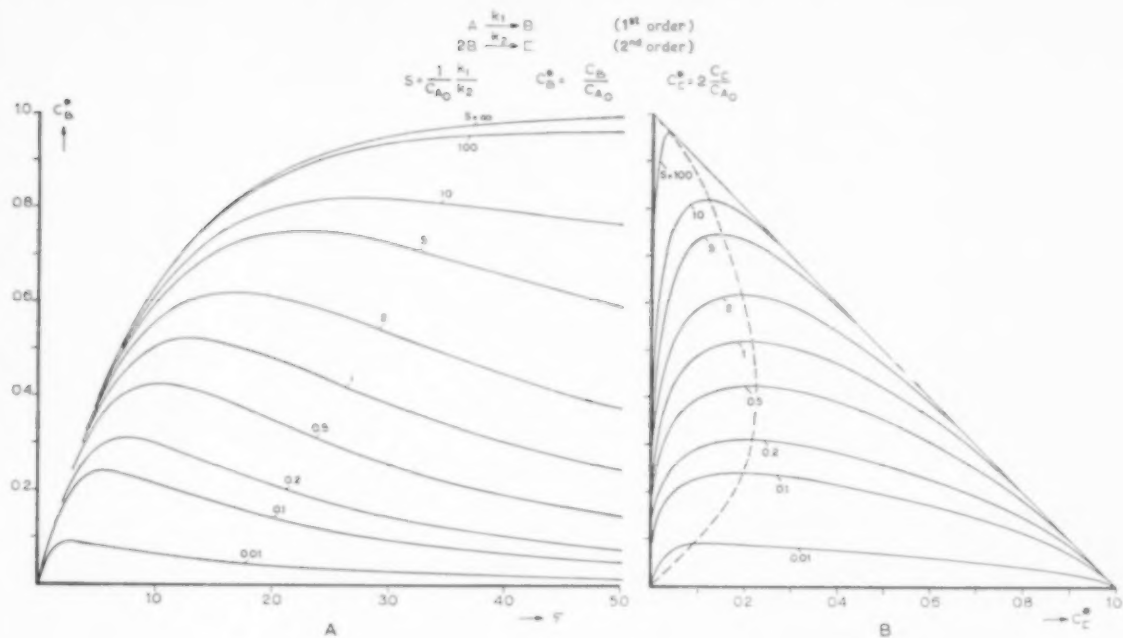


FIG. 6. Consecutive Reactions.

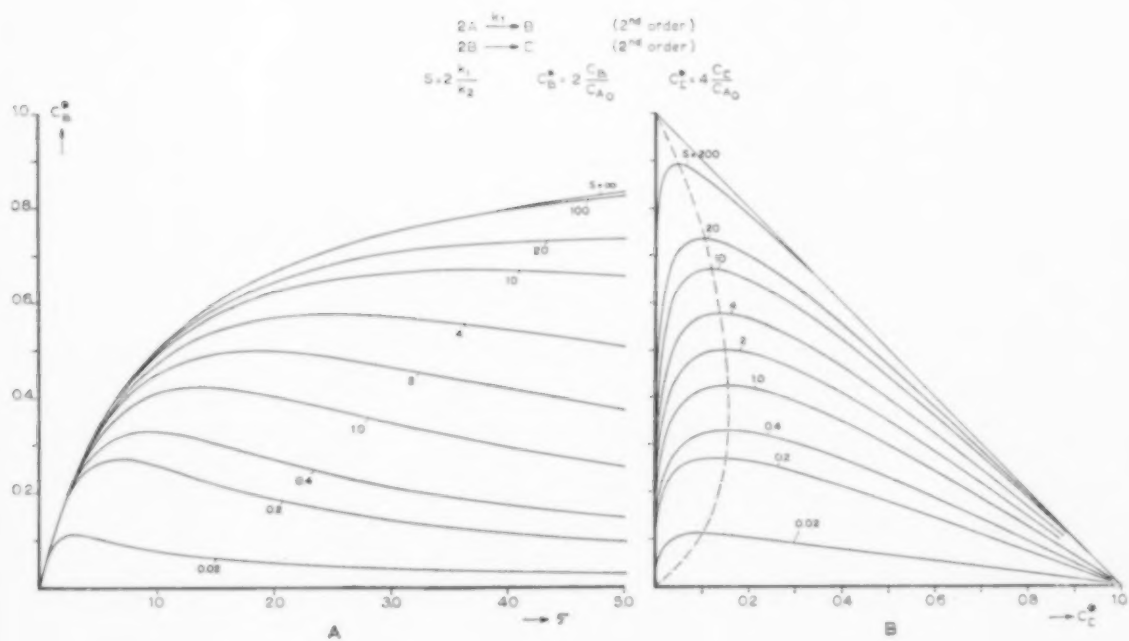


FIG. 7. Consecutive Reactions.

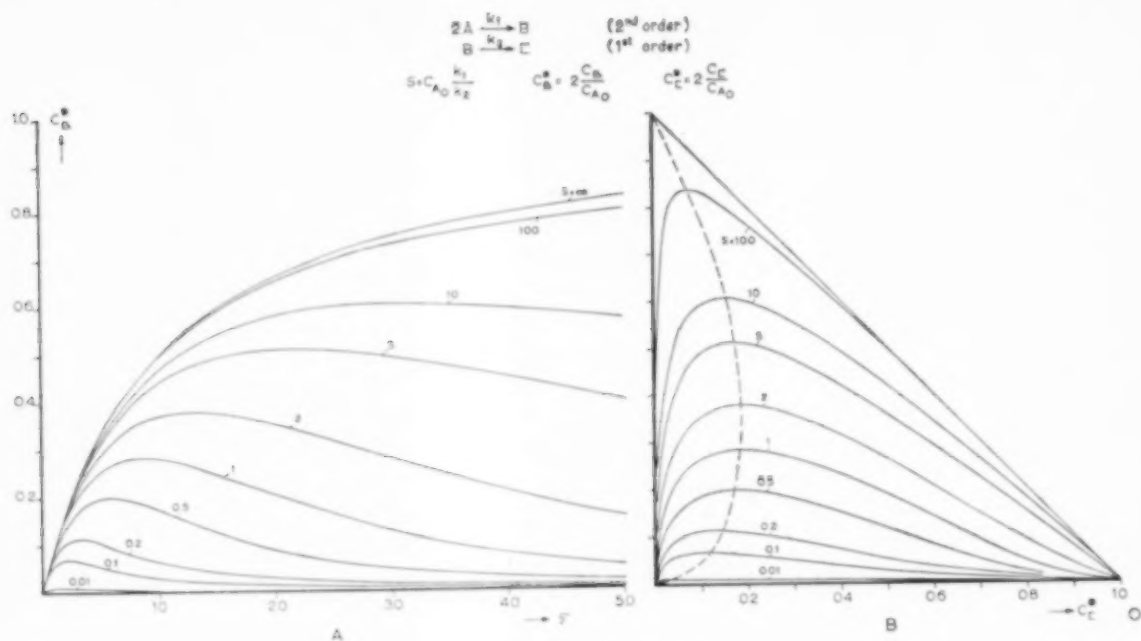


FIG. 8. Consecutive Reactions.

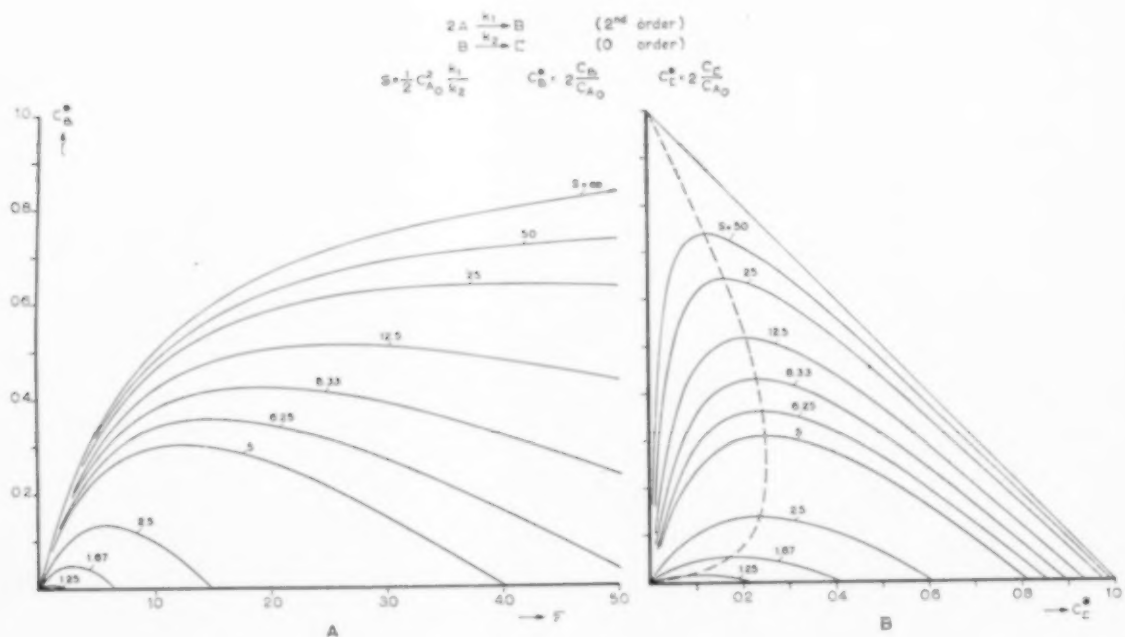


FIG. 9. Consecutive Reactions.

Selectivity in consecutive reactions

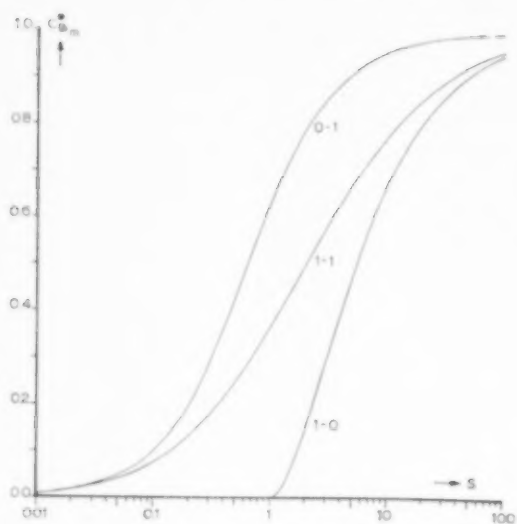


FIG. 10.

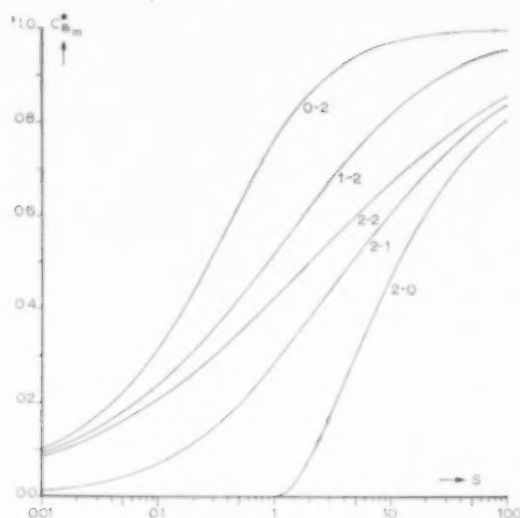


FIG. 12.

As can be seen from the graphs, the calculations have also been made for those cases where one, or both, reaction stages of the process is zero order. With regard to these figures it should be borne in mind that a reaction proceeding according to a zero order mechanism cannot continue to do so until its completion. For, as the reaction

proceeds the concentration of the basic and/or intermediate product will go down, and eventually become co-determinative of the reaction velocity. As a rule, however, it is not so easy to establish the point at which this phenomenon will occur. Accordingly, no allowance has been made for it in the figures.

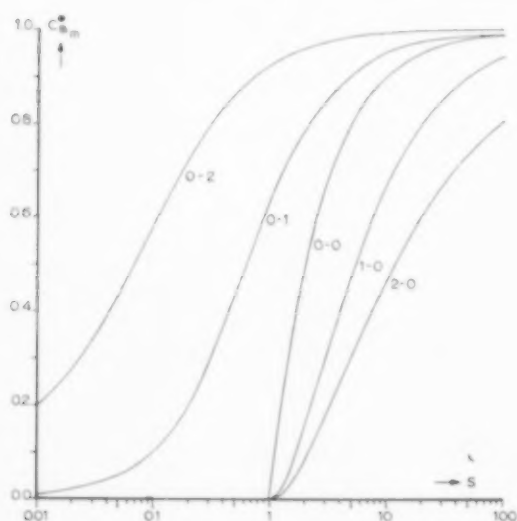


FIG. 11.*

*For the 0-2 order case read $S/5$.

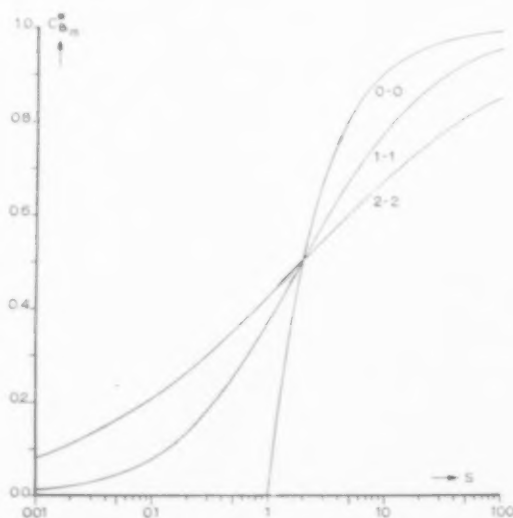


FIG. 13.

In the previous section the concentration of the intermediate product has been expressed as a fraction of the initial concentration of the basic product, multiplied, where necessary, by the factor a . It will be obvious that the quantity thus found equals the yield of intermediate product B . An important question is: "how does the maximum yield of B vary with the reaction conditions etc.?" To solve this problem we calculated $C_{B_{\max}}^*$ as a function of the selectivity parameter S . $C_{B_{\max}}^*$ as a function of S was calculated from the condition $dC_B^*/d\tau = 0$. The formulae derived from this condition are given in Appendix 2.

Graphs 10-13

In the graphs 10-13 $C_{B_{\max}}^*$ has been plotted versus the selectivity parameter. It can be clearly seen that $C_{B_{\max}}^*$ increases with S . An interesting figure is Fig. 13, where it is shown that the $C_{B_{\max}}^*$ versus S -curves for the 0°-0°, 1°-1° and 2°-2° order processes all pass through one point, viz. $C_{B_{\max}}^* = 0.5$ if $S = 2$. The dependence of

$C_{B_{\max}}^*$ on the process mechanism becomes also particularly apparent from the following Table 2.

From Table 2, as well as from the graphs 10-13, it follows that the selectivity increases with the selectivity parameter S . The selectivity parameter will increase as:

- (i) the ratio k_1/k_2 becomes higher. This ratio can be changed by variation of the temperature.

For, $k = k^0 \exp(-E/RT)$, so that $k_1/k_2 = (k_1^0/k_2^0) \exp(-\Delta E/RT)$ where $\Delta E = E_1 - E_2$;

hence, with

- (a) $\Delta E < 0$ the temperature should be lowered

- (b) $\Delta E = 0$ the temperature has no effect

- (c) $\Delta E > 0$ the temperature should be raised

- (ii) the numerical value of $C_{A_0}^{m-n}$ rises. This value can be changed by variation of the initial concentration, or in case of gas reactions, by variation of pressure.

Table 2. Selectivity in relation to mechanism

0-0 order $m = 0 \quad n = 0$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.00 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.90 \\ S = 10 \end{array} \right.$				
0-1 order $m = 0 \quad n = 1$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.63 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.95 \\ S = 10 \end{array} \right.$		1-1 order $m = 1 \quad n = 1$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.37 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.77 \\ S = 10 \end{array} \right.$		1-0 order $m = 1 \quad n = 0$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.00 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.67 \\ S = 10 \end{array} \right.$
0-2 order $m = 0 \quad n = 2$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.76 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.97 \\ S = 10 \end{array} \right.$	1-2 order $m = 1 \quad n = 2$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.52 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.82 \\ S = 10 \end{array} \right.$	2-2 order $m = 2 \quad n = 2$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.42 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.67 \\ S = 10 \end{array} \right.$	2-1 order $m = 2 \quad n = 1$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.28 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.61 \\ S = 10 \end{array} \right.$	2-0 order $m = 2 \quad n = 1$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.00 \\ S = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_{B_{\max}}^* = 0.46 \\ S = 10 \end{array} \right.$

Table 3

0-0 order		0-1 order		0-2 order	
$D_{\tau=0} = S - 1$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -2 & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$	
1-1 order		1-2 order		0-2 order	
$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S > 1 \\ -S & \text{if } S < 1 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -2 & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -2 & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$	
1-0 order		2-2 order		2-1 order	
$D_{\tau=0} = S - 1$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S > 1 \\ 0 & \text{if } S = 1 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \frac{1}{2} S [1 - \sqrt{1 + (4/S)}]^2 - 2$		$D_{\tau=0} = \begin{cases} \infty & \text{if } S \neq 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \end{cases}$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} 0 & \text{if } 0 \leq S < \infty \\ -1 & \text{if } S = \infty \end{cases}$	
2-0 order		2-0 order		2-0 order	
$D_{\tau=0} = S - 1$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S > 1 \\ 0 & \text{if } S = 1 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = S - 1$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S > 1 \\ 0 & \text{if } S = 1 \end{cases}$		$D_{\tau=0} = S - 1$ $D_{\tau=\infty} = \begin{cases} -1 & \text{if } S > 1 \\ 0 & \text{if } S = 1 \end{cases}$	

Hence, with

- (a) $m - n < 0$ the initial concentration or pressure should be *lowered*
- (b) $m - n = 0$ the initial concentration or pressure have no effect
- (c) $m - n > 0$ the initial concentration or pressure should be *raised*.

WATERMAN-WEBER'S HYPERBOLA METHOD

WATERMAN [6] and WEBER [8] suggest to represent, by lack of kinetic data, the functional dependence C_B^* vs. C_C^* in consecutive reactions by a hyperbola having the shape :

$$C_B^* = \frac{C_C^* (1 - C_C^*)}{P + Q C_C^*} \quad (10)$$

We have tried in some cases (1° - 2° order, 2° - 1° order and 2° - 2° order processes) to adapt this hyperbola to exactly calculated values of C_B^* and C_C^* . This proved to be impossible. The fact that WATERMAN-WEBER's method is not generally valid,

also appears from the following considerations. Differentiation of equation (10) gives

$$D_{\tau=0} \equiv \left(\frac{dC_B^*}{dC_C^*} \right)_{\substack{C_A^*=1 \\ C_B^*=0}} = \frac{1}{P} \quad (11)$$

$$\text{and } D_{\tau=\infty} \equiv \left(\frac{dC_B^*}{dC_C^*} \right)_{\substack{C_A^*=0 \\ C_B^*=0}} = \frac{-1}{P+Q} \quad (12)$$

These results are difficult to reconcile with the exact values of $D_{\tau=0}$ and $D_{\tau=\infty}$ for the various processes (see Table 3).

In consequence we believe that adaptation of the measured values to accurately calculated curves (1-9) offers more advantages than the hyperbola method. For a kinetic treatment of WATERMAN-WEBER's principal example - the catalytic hydrogenation of "linoleic ester" - we refer to a publication by VAN DER BORG [2] and by DE BOER and VAN DER BORG [1].

Acknowledgement—We express our acknowledgement to K. VON MORGEN for the calculations made on the analogue computer.

APPENDIX I

GIVEN below are the final formulae found by solving the differential equations. The methods used are either self-evident, or can be found in the literature.

$$m=0; n=0 \quad C_A^* = 1 - \tau$$

$$C_B^* = \left(1 - \frac{1}{S}\right) \tau \text{ if } \tau \leq 1 \text{ and } C_B^* = C_{B\tau=1}^* - \frac{\tau-1}{S} \text{ if } \tau > 1$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

$$m=0; n=1 \quad C_A^* = 1 - \tau$$

$$C_B^* = S \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{S}\right)\right) \text{ if } \tau \leq 1 \text{ and } C_B^* = C_{B\tau=1}^* \exp\left(-\frac{\tau-1}{S}\right) \text{ if } \tau > 1$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

$$m=1; n=0 \quad C_A^* = \exp(-\tau)$$

$$C_B^* = 1 - \exp(-\tau) - \frac{\tau}{S}$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

Selectivity in consecutive reactions

$$m = 0; n = 2 \quad C_A^* = 1 - \tau$$

$$C_B^* = \frac{1 - \exp[-2(\tau/\sqrt{S})]}{1 + \exp[-2(\tau/\sqrt{S})]} \sqrt{S} \text{ if } \tau \leq 1 \text{ and}$$

$$C_B^* = \frac{C_{B\tau=1}^*}{1 + \{(S^*_{B\tau=1})/S\}(\tau - 1)} \text{ if } \tau > 1$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

$$m = 2; n = 0 \quad C_A^* = 1/(1 + \tau)$$

$$C_B^* = [\tau/(1 + \tau)] - (\tau/S)$$

$$C_B^* + C_C^* = 1$$

$$m = 1; n = 1 \quad C_A^* = \exp(-\tau)$$

$$C_B^* = S/(1 - S) \{ \exp(-\tau) - \exp[-(\tau/S)] \} \text{ if } S \neq 1 \text{ and} \\ = \tau \exp(-\tau) \text{ if } S = 1$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

$$m = 1; n = 2 \quad C_A^* = \exp(-\tau)$$

$$C_B^* = \sqrt{S \exp(-\tau)} \frac{\{I_1[2\sqrt{(1/S)}]\{K_1[2\sqrt{(1/S)}]\}K_1\{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau)}\} - I_1\{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau)}\}\}}{\{I_1[2\sqrt{(1/S)}]\{K_1[2\sqrt{(1/S)}]\}K_0\{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau)}\} + I_0\{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau)}\}\}}$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

see CHIEN [3].

$$m = 2; n = 1 \quad C_A^* = \frac{1}{1 + \tau}$$

$$C_B^* = \exp\left(-\frac{\tau}{S}\right) + \frac{1}{S} \exp\left\{-\frac{(1 + \tau)}{S}\right\} \left\{E_i\left(\frac{1 + \tau}{S}\right) - E_i\left(\frac{1}{S}\right)\right\} - \frac{1}{1 + \tau}$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

see CHIEN [3]

$$m = 2; n = 2 \quad C_A^* = \frac{1}{1 + \tau}$$

$$C_B^* = \frac{S}{2(1 + \tau)} \left\{ 1 + \sqrt{1 + (4/S)} + \frac{2\sqrt{1 + (4/S)}}{\left(\frac{1 - \sqrt{1 + (4/S)}}{1 + \sqrt{1 + (4/S)}}\right)(1 + \tau)\sqrt{1 + (4/S)} - 1} \right\}$$

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = 1$$

see CHIEN [3]

APPENDIX 2

The condition for which C_B^* = maximum is found from $dC_B^*/d\tau = 0$. Differentiation and substitution give :

$$m = 0; n = 0 \quad \tau_m = 1$$

$$C_{B_m}^* = 1 - \frac{1}{S}$$

$$m = 0; n = 1 \quad \tau_m = 1$$

$$C_{B_m}^* = S \{1 - \exp(-\tau)\}$$

$$m = 1 : n = 0 \quad \tau_m = \ln S$$

$$C_{Bm}^* = 1 - S - \frac{\ln S}{S}$$

$$m = 0 : n = 2 \quad \tau_m = 1$$

$$C_{Bm}^* = \frac{1 - \exp(-2/\sqrt{S})}{1 + \exp(-2/\sqrt{S})} \sqrt{S}$$

$$m = 2 : n = 0 \quad \tau_m = \sqrt{S} - 1$$

$$C_{Bm}^* = 1 + \frac{1}{S} - 2\sqrt{1/S}$$

$$m = 1 : n = 1 \quad \tau_m = \frac{S \ln S}{S - 1} \text{ if } S \neq 1 \text{ and} \\ = 1 \text{ if } S = 1$$

$$C_{Bm}^* = \frac{S}{1 - S} \{ \exp(-\tau_m) - \exp(-\tau_m/S) \} \text{ if } S \neq 1 \text{ and } C_{Bm}^* = \exp(-1)$$

$$m = 1 : n = 2 \quad \frac{I_0 \{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau_m)}\} + I_1 \{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau_m)}\}}{K_0 \{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau_m)}\} - K_1 \{2\sqrt{(1/S) \exp(-\tau_m)}\}} = \frac{I_1 \{2\sqrt{(1/S)}\}}{K_1 \{2\sqrt{(1/S)}\}}$$

the roots of this equation determine τ_m

$$C_{Bm}^* = \sqrt{S \exp(-\tau_m)}$$

$$m = 2 : n = 1 \quad E_i \left(\frac{1 + \tau_m}{S} \right) = E_i \left(\frac{1}{S} \right) - S \exp \left(\frac{1}{S} \right) - \frac{S(1 + \tau_m) + S^2}{(1 + \tau_m)^2} \exp \left(\frac{1 + \tau_m}{S} \right)$$

the roots of this equation determine τ_m

$$C_{Bm}^* = \frac{S}{(1 + \tau_m)^2}$$

$$m = 2 : n = 2 \quad (1 + \tau_m)^{\sqrt{1 + (4/S)}} = \frac{-(4/S) + \sqrt{[(16/S^2) + (4/S)]}}{1 - \sqrt{1 + (4/S)}}$$

from which τ_m can be derived

$$C_{Bm}^* = \sqrt{S/(1 + \tau_m)}$$

APPENDIX 3

NOTATION

$$\left. \begin{matrix} a \\ b \end{matrix} \right\} \text{constants}$$

A, B resp. C = components participating in consecutive reactions

C_A, C_B resp. C_C = concentrations of A, B and C

$$C_A^*, C_B^* \text{ resp. } C_C^* = \frac{C_A}{C_{A0}}, \frac{aC_B}{C_{A0}} \text{ resp. } \frac{abC_C}{C_{A0}}; C_{A0} = \text{initial concentration of } A$$

$$D_{\tau \rightarrow 0} = \left(\frac{dC_B^*}{dC_C^*} \right) \left\{ \begin{array}{l} C_A^* = 1 \\ C_B^* = 0 \end{array} \right.$$

$$D_{\tau \rightarrow \infty} = \left(\frac{dC_B^*}{dC_C^*} \right) \left\{ \begin{array}{l} C_A^* = 0 \\ C_B^* = 0 \end{array} \right.$$

E = activation energy

$E_i(x)$ = exponential integral

$I_0(x)$ resp. $I_1(x)$ = Bessel function of the first kind and zero order, and first order resp.

$K_0(x)$ resp. $K_1(x)$ = Bessel function of the third kind and zero order, and first order resp.

} defined for purely imaginary argument

k_1, k_2 = reaction rate constants

m, n = index numbers indicating the order of the reaction

P resp. Q = constants of WATERMAN-WEBER's hyperbola

$S = a^{n-1} C_{A_0}^{m-n} \frac{k_1}{k_2}$ = selectivity parameter

t = time

$\tau = k_1 C_{A_0}^{m-1} t$ dimensionless time.

REFERENCES

- [1] BOER J. H. DE and BORG R. J. A. M. VAN DER *Proc. Akad. Wet. Amst.* 1959 **B62** 308.
- [2] BORG R. J. A. M. VAN DER *Proc. Akad. Wet. Amst.* 1959 **B62** 299.
- [3] CHIEN JEN YUAN J. *Amer. Chem. Soc.* 1948 **70** 2256.
- [4] JAHNKE E. and EMDE F. *Tables of Functions*. Dover, New York 1945.
- [5] JUNGERS J. C. *et. al Cinétique Chimique Appliquée*. Technip, Paris 1958.
- [6] WATERMAN H. I. *Correlation Between Physical Constants and Chemical Structure*. Elsevier, Amsterdam 1958.
- [7] WATSON G. N. *Theory of Bessel Functions*, Cambridge 1941.
- [8] WEBER, A. B. R. *Hydro-isomerization of Paraffin Wax*. Thesis, Delft 1957.

DISCUSSION

I. Dr. BOELHOUWER and Ir. HUIBERS: The figures 1-9 of the paper of VAN KREVELEN and CHERMIN give a quantitative picture of the course of consecutive reactions, comprising two reaction stages of assumed order (0° - 0° order, 0° - 1° order, 1° - 1° order etc.). They clearly demonstrate the usefulness of triangular diagrams for the representation of the course of chemical processes.

It is, however, doubtful if the theoretical curves of VAN KREVELEN and CHERMIN have practical significance for determining nature and order of chemical reactions which take place in an actual chemical process:

- The curves only represent two stage consecutive reactions of a definite order; the occurrence of side reactions and parallel reactions is not taken into account, whereas the authors completely abstain from more complex possibilities and combinations of reactions, which normally arise in chemical engineering practice.
- As pointed out by the authors reactions proceeding according to a zero order mechanism cannot continue to do so until their completion, and in the relative figures (1, 2, 4, 5 and 9) no allowance has been made for the unavoidable change in the reaction courses due to this phenomenon.
- It should be noticed that even in such cases in which a chemical process apparently fits in with a distinct kinetic model the actual process might be far more complex; as an example should be mentioned the catalytic hydrogenation of linoleic ester, which has been treated kinetically by DE BOER and VAN DER BORG in view of simple kinetic assumptions without accounting for the complicated attendant isomerisation phenomena and for the heterogeneity of the reaction system.

These points give rise to the following questions:

- Can the authors underline the theoretical curves of Figs. 1-9 with experimental evidence?
- As to how far is it possible—in view of the complex nature of most chemical processes—to make definite conclusions concerning the reaction mechanism in those cases in which the experimental results should coincide with one of the theoretical curves of Figs. 1-9?

2. For a description of the principles and scope of the hyperbola method of WATERMAN and WEBER is referred to the proper literature*, in which many practical examples are given.

Here it should only be remarked that the method has been developed to promote an easy start in chemical process development, especially for cases where kinetic considerations are difficult or even impossible. The method allows determination of the most favourable combination of process variables, the best catalyst and the most suitable type of reactor on account of a limited number of preliminary experiments. In many cases kinetic analysis by approved methods for the establishment of concentration-time relationships is more proper in a later stage of process de-

velopment, taking into account also the mechanisms of heat and mass transport in the reactor.

The general validity of the hyperbola method has been demonstrated with a large number of chemical processes of widely different nature, covering the whole field of chemical industry. When it is impossible to adapt the experimental hyperbolas to the calculated values of C_B^* and C^* this simply means that the actual processes do not occur according to simple 1° - 2° order, or 2° - 1° order, or 2° - 2° order mechanisms, etc. Adaptation of experimental data to the calculated curves of Figs. 1-9 thus seems rather vacuous in such cases.

In this connection we quote STEACIE†: "It should be emphasized that, experimentally, complex reactions rarely have orders that are exactly integral or half integral. Further, the order in almost all cases varies with experimental conditions. It is a common fault to attach far too much importance to the exact value of the order of a complex reaction which happens to hold over a narrow range of experimental conditions. Mechanisms derived on such a basis are often grossly oversimplified."

Do not the authors deal our opinion that it is better as a first approach to give preference to an approved empirical method of process characterisation over a graphical analysis which is based on a limited number of simplified kinetic models only?

Mr. CHERMIN: 1. (a) This has not been attempted. Our only aim was to give a systematic survey of all possible combinations of consecutive reactions.

Of 1° - 1° order reactions examples have been given in literature (see e.g. JUNGERS [5]). As to the other reactions, no examples of kinetic measurements are known to us.

- In answer to this question it seems best to refer to the various handbooks about reaction kinetics, in which warnings are given against too optimistic conclusions based on agreements between measured points and calculated curves.

*WATERMAN H. I. *De Ingenieur* 1957 **69**, Ch 87.

WEBER A. B. R. Thesis, Delft 1957.

WATERMAN H. I. and WEBER A. B. R. *J. Inst. Petroleum* **43**, 315 1957.

BREIMER F., WATERMAN H. I. and WEBER A. B. R. *J. Inst. Petroleum* 1957 **43** 297.

WATERMAN H. I., BOELHOUWER C. and CORNELISSEN J. *Anal. Chim. Acta*. 1958 **18** 498. *Correlation between physical constants and chemical structure* p. 103 ff, Elsevier, Amsterdam 1958.

WATERMAN H. I. *Chimie et Industrie, Génie chim.* 1959 **82** 99.

HUIBERS D. Th. A. Thesis, Delft 1960.

WATERMAN H. I., BOELHOUWER C. and HUIBERS D. Th. A. *Process Characterization*, Elsevier, Amsterdam 1960.

†STEACIE E. W. R. *Atomic and free radical reactions* (2nd Ed.) Part I p. 105, Reinhold, New York 1954.

Discussion

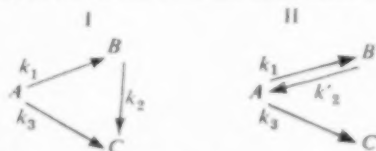
2. The answer to this question might be: "there is no disputing about tastes." One of the authors, however, (CHERMIN) holds the view that a more kinetical approach—be it ever so much simplified—gives more information than a purely empirical description.

Mr. DAMMERS: With regard to the WATERMAN-WEBER hyperbolae method, mentioned in the paper by Messrs. CHERMIN and VAN KREVELEN, I would like to make the following additional remarks.

The hyperbolic equation suggested by WATERMAN and WEBER is an empirical expression containing two constants. We have tried to replace this empirical equation by a theoretical two-constants relation based on a simple kinetic model involving three reaction rate constants. Restricting the problem to three-component reaction systems satisfying the conditions

$$t = 0, (B) = (C) = 0 \quad \text{and} \quad t = \infty, (A) = (B) = 0$$

it can be shown that only two models with variable slopes of the (B) , (C) curves at $t = 0$ are conceivable, viz.



Model I has been discussed in detail by DE BOER and VAN DER BORG; in the case of first-order reactions this mechanism gives rise to the following relation between the mole fractions y and x of components B and C respectively:

$$1 - x - ay = (1 - x - y)^b$$

where

$$a = \frac{k_2 - k_3}{k_1} \quad \text{and} \quad b = \frac{k_2}{k_1 + k_3}$$

The corresponding expression for model II reads:

$$\left(1 - x + \frac{y}{s_1}\right)^{1+s_1} = \left(1 - x - \frac{s_1 y}{s_0}\right)^{1-\frac{s_0}{s_1}}$$

where

$$s_0 = \frac{k_1}{k_3} \quad \text{and} \quad s_1 = \frac{k_1 + k_2' - k_3}{2k_3} - \sqrt{\left(\frac{k_1 + k_2' - k_3}{2k_3}\right)^2 + \frac{k_1}{k_3}}$$

are the slopes of the y , x curve at $x = 0$ ($t = 0$) and $x = 1$ ($t = \infty$), respectively. A detailed mathematical treatment of model II will be published in the *Proceeding Kon. Ned. Akademie van Wetenschappen*, Series B, 1960 63 3, 277/286, together with some additional remarks on the properties of model I.

Mr. CHERMIN: I see no reason why, for explaining the experiments made by WATERMAN and WEBER, another mech-

anism should be drawn up by the side of the model given by DE BOER and VAN DER BORG. For, it is demonstrable that, with respect to the "de Boer-van der Borg"-mechanism, the following relations hold:

$$\text{if } \frac{k_2}{k_1 + k_3} \gg 1 \text{ then } S_1 = -\frac{k_1}{k_2 + k_3} \gg 1$$

$$\text{and } Y_{\max} < \frac{k_1}{k_1 + k_3} \cdot \frac{1}{e}$$

$$\text{and if } 0 < \frac{k_2}{k_1 + k_3} \leq 1 \text{ then } S_1 = -1$$

$$\text{and } Y_{\max} > \frac{k_1}{k_1 + k_3} \cdot \frac{1}{e}$$

As, however, we do not as a rule know the rate constant, we shall have to look for another criterion determining the applicability of the "DE BOER - VAN DER BORG"-mechanism. If we neglect k_3 in Y_{\max} , we find the following requirements:

$$\text{if } Y_{\max} < e^{-1} \approx 0,37 \quad \text{i.e. the } y \text{ vs. } x \text{ curve does not touch the hypotenuse of the selectivity diagram.}$$

$$\text{then } S_1 = -\frac{k_1}{k_2 - k_3} > -1$$

$$\text{and if } Y_{\max} > e^{-1} \approx 0,37 \quad \text{i.e. the } y \text{ vs. } x \text{ curve does touch the hypotenuse of the selectivity diagram.}$$

$$\text{then } S_1 = -1$$

(It is clearly seen that these requirements—especially the second—are severer than would follow from the exact formulae). If the y vs. x graphs of WATERMAN and WEBER are tested by means of the criteria given above, it is found that in all cases (but three) these requirements are satisfied. The three exceptions might be discussed, but this would carry us too far here.

It may be concluded that the mechanism suggested by DE BOER and VAN DER BORG can be used for describing the WATERMAN-WEBER experiments. Undoubtedly, a different description will be possible. At the moment, however, I do not see why this should be necessary, the more so as the mechanism proposed by Mr. DAMMERS does not give more information and moreover leads to a more complex kinetic picture.

Dr. GRÜTTER: Die von CHERMIN und VAN KREVELEN angegebenen Selektivitätsdiagramme für Folgeteaktionen haben uns sehr interessiert, da wir dieselben Diagramme für Folge- und Parallelreaktionen nullter und erster Ordnung auf anderem Wege ebenfalls berechnet haben und für die Folgereaktionen zu denselben Resultaten gelangt sind. Man kann nämlich die verschiedenen Systeme von Differentialgleichungen auf einfache Weise gewinnen, indem man für jedes in Betracht gezogene Reaktionsschema die zugehörige stöchiometrische Matrix bildet und diese mit dem Reaktionsgeschwindigkeitsvektor multipliziert:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = v(r) \quad \text{vergleiche [1]}$$

Die Lösung ist in den meisten Fällen mit Hilfe des Ansatzes

$$(c) = e^{tL} (c)_0$$

unter Zuhilfenahme des Theorems von Sylvester möglich.

Die zu den Selektivitätsdiagrammen gehörigen Funktionen $C_B = F(C_C)$ werden entweder durch Elimination von t aus den Konzentrationsgleichungen oder (meistens einfacher) durch Integration der Ausdrücke für die differentielle Ausbeute

$$\phi_{ik} = - \frac{dn_i}{dn_k} = - \frac{\tilde{v}_i(r)}{\tilde{v}_k(r)}$$

erhalten.

Die Konzentrationsgleichungen sind äusserst nützlich, wenn zwischen verschiedenen möglichen Reaktionsschemata ausgewählt werden muss und können ausgezeichnet als Regressionsmodelle zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten benutzt werden [1].

[1] W. F. GRÜTTER, B. H. MESSIKOMMER, dieses Symposium, Vortrag H.1.

Mr. CHERMIN : Mit den Bemerkungen von Dr. GRÜTTER bin ich einverstanden. Nur möchte ich bemerken, dass die Formeln für die in diesem Falle erhaltenen Konzentrationen keine einfachen Ausdrücke sind, die wenn man sie als Regressionsgleichungen benutzen will, sich schwer ohne elektronische Rechenmaschine behandeln lassen. Ich bin der Meinung, dass mit Hilfe einer der von E. KLEIN und T. F. FAGLEY (*J. Phys. Chem.* 1953 **58** 447.) analogen Methode für Reaktionen der 1^o-1^o Ordnung sich die Geschwindigkeitskonstanten für die meisten technischen Zwecke mit genügender Genauigkeit berechnen lassen.

Dr. VAN DER HARST : Can the curves be used in cases where the reactions go to an equilibrium? How can the reaction rate constants k_1 and/or k_2 be adapted to such a case?

Mr. CHERMIN : No, in that case one has to construct other diagrams.

SESSION C

SELECTIVITY AND OPTIMIZATION (2)

Chairman : Prof. Dr. E. WICKE

Secretary : Dr. Ir. D. VAN ZONEN

OL.
14
961

VOL.
14
1961

C1. Optimale Temperatur- und Konzentrationsverläufe

F. HORN

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/Main-Hoechst, Germany

Zusammenfassung—Die verschiedenen Probleme, die sich ergeben bei der Berechnung von optimalen Verteilungen in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren, lassen sich einteilen: entweder nach der Anzahl der stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen oder nach den kostenbestimmenden Faktoren. Eine formelmässige Lösung gelingt nur in einfacheren Fällen, insbesondere sind dabei Einschränkungen hinsichtlich der kostenbestimmenden Faktoren notwendig.

Formelmässige Lösungen werden angegeben für den optimalen Temperaturverlauf im Rohrreaktor für eine bzw. zwei stöchiometrisch unabhängige Reaktionen. Ein System mit mehr als zwei unabhängigen Reaktionen wird diskutiert.

Abstract—The various problems arising in the calculation of optimum distributions in continuously operating reactors, can be divided either according to the number of stoichiometrically independent reactions or according to the cost-determining factors. A solution by means of a formula is possible only in simpler cases; in particular, restrictions as to the cost-determining factors are necessary.

Solutions by formulae are given for the optimum temperature course in tubular reactors for one and two stoichiometrically independent reactions. A system with more than two independent reactions is discussed.

Résumé—Les différents problèmes posés par le calcul des répartitions optima dans les réacteurs travaillant en continue, peuvent être classés: soit suivant le nombre des réactions stœchiométriques indépendantes, soit suivant les facteurs que déterminent les frais. Au moyen de formules, on ne parvient à résoudre que les cas relativement simples; particulièrement faut-il se limiter en ce qui concerne les facteurs que déterminent les frais.

Pour une seule et pour deux réactions stœchiométriques indépendantes, des formules sont indiquées permettant le calcul du gradient optimum de température dans les réacteurs tubulaires. Un système applicable à plus de deux réactions indépendantes est discuté.

IN DIESEM Beitrag soll hauptsächlich der optimale Temperaturverlauf in einem Reaktionsrohr untersucht werden. Unter Reaktionsrohr soll hier ein Reaktionsapparat verstanden werden, in dem der Zustand des Reaktionsgemisches innerhalb eines Querschnittes senkrecht zur Strömungsrichtung konstant ist (eindimensionales Problem) und bei dem die Rückvermischung vernachlässigt werden kann. Der Temperaturverlauf längs eines solchen Rohres kann durch äussere Massnahmen (Heizung, Kühlung) stark beeinflusst werden. Das Einhalten eines bestimmten Temperaturverlaufs im Rohr ist natürlich mit Kosten verbunden. Wir

betrachten aber hier den einfachen Fall dass diese Kosten im Vergleich mit den anderen Kosten (etwa für Katalysator oder Einsatzstoffe) keine Rolle spielen*. Die Konzentrationen der Einsatzstoffe am Anfang des Rohres nehmen wir als gegeben an. Ferner- und das ist eine wesentliche

*Trifft man diese Annahme nicht, dann lassen sich allgemeine Berechnungen kaum durchführen. Spezielle Probleme können natürlich auch dann behandelt werden, aber mit ganz anderen Methoden, als wir sie hier verwenden. In manchen Fällen ist es vernünftig, nur spezielle Temperaturverläufe zu untersuchen (vgl. den Beitrag von Küchler).

und sehr einschränkende Voraussetzung nehmen wir an, dass die Brutto-Kinetik des Reaktionssystems bekannt ist, d.h. dass die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen in Abhängigkeit von den Konzentrationen und der Temperatur bekannt sind.

Unter diesen Voraussetzungen fragen wir nach dem optimalen Temperaturverlauf, d.h. nach einem Verlauf, der irgend eine Grösse z.B. die Konzentration eines Stoffes am Ende des Reaktors zu einem Extrem macht. Es zeigt sich, dass die Schwierigkeit dieses Problems sowohl im mathematischen Ansatz als auch in der eigentlichen Lösung sehr stark davon abhängt, wie viele stöchiometrisch unabhängige Reaktionen ablaufen. Wir wollen als erstes den einfachsten Fall, nämlich den mit nur einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion behandeln. Am wichtigsten ist hier die reversible exotherme Reaktion.

DIE REVERSIBLE EXOTHERME REAKTION

Bei der reversiblen exothermen Reaktion führt bekanntlich ein längs des Reaktionsrohres fallender Temperaturverlauf zu einem Maximum der Ausbeute. Optimale Temperaturverläufe wurden von einigen Autoren berechnet [1, 2, 4, 5, 11, 12, 13]. Es soll hier eine Reaktion mit dem allgemeinen Geschwindigkeitsausdruck

$$r = k(C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots) - k'(C_1^{n'_1} C_2^{n'_2} \dots) \quad (1)$$

untersucht werden. Hierin bedeuten: C_i die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, n_i und n'_i Reaktionsordnungen in Hin- und Rückreaktion, k und k' sind Geschwindigkeitskonstanten, für die die Arrhenius'sche Gleichung erfüllt sein soll:

$$k = H e^{-E/RT}, \quad k' = H' e^{-E'/RT} \quad (2)$$

r ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Formelumsätze je Raumzeiteinheit bzw. je Einheit Katalysator-Masse und Zeiteinheit). Zwischen den Grössen H, H', E, E', n_i, n'_i bestehen aus thermodynamischen Gründen Beziehungen (r muss verschwinden für das thermodynamische Gleichgewicht).

Natürlich können auch andere Beziehungen als Gl. (1) für r realisiert sein. Wir beschränken uns aber hier nur auf Fälle, in denen r längs des Reaktionsweges hinreichend genau durch einen

Ausdruck der Form wie in (1) dargestellt werden kann.

Betrachten wir nun weiter eine raumbeständige Reaktion mit stöchiometrischem Einsatz, dann kann (1) umgeformt werden zu

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a H e^{-E/RT} \eta^\alpha (1-\eta)^\beta - a' H' e^{-E'/RT} \eta^{\alpha'} (1-\eta)^{\beta'} \quad (3a)$$

Hier bedeutet τ die Verweilzeit vom Anfang des Rohres an gerechnet und η den Umsatz. Die Koeffizienten a, a' und die Exponenten $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ können auf einfache Weise aus den Anfangskonzentrationen und den Reaktionsordnungen ermittelt werden. Aus thermodynamischen Gründen muss sein

$$\alpha < \alpha', \quad \beta > \beta' \quad (3b)$$

Der optimale Temperaturverlauf ist derjenige Temperaturverlauf, der bei gegebener Gesamt-Verweilzeit τ_e zu einer maximalen Ausbeute führt. Während bei der endothermen Reaktion ($E > E'$) die Temperatur an jeder Stelle einfach so hoch als möglich zu wählen ist, existiert für die exotherme Reaktion ein ganz bestimmter, längs des Reaktors fallender Temperaturverlauf, der η_e (Umsatz am Ende des Reaktors) maximiert.

Wir betrachten nun Reaktoren mit verschiedenen Gesamtverweilzeiten τ_e , in jedem Reaktor soll der Temperaturverlauf optimal sein; kürzer gesagt, es soll sich um "Optimalreaktoren" handeln. Zu jedem solchen Reaktor gehört ein bestimmtes η_e . Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen τ_e und η_e ist offenbar wichtig, wenn der wirtschaftlichste Optimalreaktor gesucht wird. In unserem Beispiel ist dieser Zusammenhang durch folgende Gleichung gegeben (vgl. Anhang 1):

$$\tau_e = \frac{(a'H')^{1/r-1} r^{r/r-1}}{(aH)^{1/r-1} r-1} B\left(\frac{\alpha'-\alpha r}{r-1}, \frac{\beta'-\beta r}{r-1}; 0, \eta_e\right) \quad (4)$$

Dabei bedeutet r das Verhältnis der Aktivierungsenergien:

$$r = \frac{E'}{E} > 1, \quad (5)$$

das bei exothermen Reaktionen stets grösser ist als 1. B ist die unvollständige Betafunktion:

$$B(x_1, x_2; a_1, a_2) = \int_{a_1}^{a_2} x^{a_1} (1-x)^{a_2} dx \quad (6a)$$

bzw.

$$B(x_1, x_2; a_1, a_2) = \int_{a_1/1-a_1}^{a_2/1-a_2} x^{a_1} (1+x)^{-(a_1+a_2+2)} dx \quad (6b)$$

Die numerische Auswertung der Betafunktion ist einfach (vgl. Anhang 2). Für dieses Problem mit nur einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion ist es charakteristisch, dass Gl. (4) nicht nur für τ_e und η_e gilt, sondern auch für τ und η , d.h. für alle Stellen innerhalb des Reaktors. Das bedeutet: Betrachten wir zwei Optimalreaktoren mit den Gesamtverweilzeiten τ_{e1} und τ_{e2} ($\tau_{e1} < \tau_{e2}$), dann ist im zweiten Reaktor für alle $\tau < \tau_{e1}$ der Umsatz und daher auch die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (die Einsatzkonzentrationen sind ja für alle betrachteten Optimalreaktoren die gleichen) die gleiche. Wir sagen dazu auch kurz: Die Konzentrationsverläufe sind in allen Optimalreaktoren (für ein bestimmtes Problem) identisch.

Der optimale Temperaturverlauf ist gegeben durch die Beziehung

$$e^{-E/RT} = \left(\frac{aH}{a'H'} \right)^{1/r-1} r^{-1/r-1} \frac{\alpha-\alpha'}{\eta^{r-1}} (1-\eta)^{\frac{\beta-\beta'}{r-1}} \quad (7)$$

wobei η und τ nach Gl. (4) zusammenhängen. Aus den Beziehungen (3b), (5) und (7) folgt, dass T im optimalen Reaktor fällt ($dT/d\tau < 0$). Allerdings ergibt sich auch, dass für kleine η der Ausdruck auf der rechten Seite sehr gross ist und für $\eta = 0$ unendlich wird. Das steht im Widerspruch damit, dass der Ausdruck auf der linken Seite höchstens gleich 1 sein kann, d.h. Gl. (7) ist am Anfang des Reaktors nicht zu erfüllen. Die Ursache dafür liegt darin, dass bei der Ableitung von (4) und (7) angenommen wurde, dass k und k' beliebig grosse Werte annehmen können, was nach der Arrhenius'schen Gleichung nicht der Fall ist. Wir behandeln diese Frage weiter unten.

Da in Gl. (7) τ_e nicht vorkommt, sind auch die Temperaturverläufe in allen Optimalreaktoren identisch. Gl. (4) nimmt eine besonders einfache Form an, wenn x_1 , x_2 oder $x_1 + x_2$ eine ganze Zahl ist (vgl. Gl. (6)). Besonders interessant ist der letztgenannte Fall. Es ist dann also

$$\frac{(\alpha' + \beta') - (\alpha + \beta)r}{r-1} = \text{ganze Zahl} \quad (8)$$

Dies ist z.B. erfüllt für

$$\alpha + \beta = \alpha' + \beta' = \text{ganze Zahl} \quad (9)$$

Wir setzen

$$\alpha + \beta = n, \quad \alpha' + \beta' = n' \quad (10)$$

n ist die Gesamtordnung der Hinreaktion und n' die der Rückreaktion. Es ergibt sich dann aus Gl. (6b):

Ist $n = n' = \text{ganze Zahl}$, $n < 2$ und x_1 rational, dann ist die Beziehung (4) elementar darstellbar. Ist $n = n' = \text{ganze Zahl}$ und $n \geq 2$, dann ist (4) für jedes x_1 elementar darstellbar.

Eine ganz einfache Formel ergibt sich für $n = n' = 2$. Wir setzen ausserdem $\alpha = \beta' = 0$, (d.h. $\alpha' = \beta = 2$).

Dies ist erfüllt für die Reaktion



mit dem Geschwindigkeitsausdruck

$$v = k C_1 C_2 - k' C_3 C_4 \quad (12)$$

Aus Gl. (4) wird dann:

$$\tau_e = \frac{(a'H')^{1/r-1}}{(aH)^{r/r-1}} r^{r/r-1} \left(\frac{\eta_e}{1-\eta_e} \right)^{r+1/r-1} \quad (13)$$

(Vergl. dazu HORN und KÜCHLER [9]).

Für $n = n' = 1$ und $\alpha = \beta' = 0$ (Reaktion erster Ordnung) ist die entsprechende Gleichung nicht so einfach. Näherungsweise gilt:

$$\tau_e = \frac{(a'H')^{1/r-1}}{(aH)^{r/r-1}} r^{r/r-1} \left(\frac{\eta_e}{1-\eta_e} \right)^{1/r-1} \quad (14)$$

Dies stimmt näherungsweise nur für Umsätze nahe bei 1 und dann umso besser, je kleiner r ist. Auch für den allgemeinen Fall lässt sich ein entsprechender Näherungsausdruck aus Gl. (4) leicht herleiten (vgl. Anhang 3).

DIE BERÜCKSICHTIGUNG EINER OBEREN TEMPERATURGRENZE

Aus Gl. (7) folgt, dass T im Anfangsteil des Reaktor beliebig hohe Werte annimmt. Um die Theorie der Praxis besser anzupassen, nehmen wir an, dass für die Temperatur eine Grenze besteht, die nicht überschritten werden darf (vgl. [2, 8]):

$$T \leq T_{ob} \quad (15)$$

Der Wert für η , der nach Gl. (7) T_{ob} entspricht, soll mit η^* bezeichnet werden. Setzt man η^* in Gl. (4) statt η_e ein, dann soll der entsprechende τ -Wert mit τ_1 bezeichnet werden. Ferner sei τ_2 definiert als

$$\tau_2 = \int_0^{\eta^*} \frac{d\eta}{v'(\eta)} \quad (16)$$

$v'(\eta)$ bedeutet hier die rechte Seite von Gl. (3a).

Der optimale Temperaturverlauf lässt sich dann leicht angeben:

$$\left. \begin{aligned} T &= T_{ob} \text{ für } 0 \leq \tau \leq \tau_2 \\ T &\text{ berechnet nach Gl. (7) für } \tau > \tau_2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Der Zusammenhang zwischen τ und η wird für $\tau \leq \tau_2$ durch Gl. (4) vermittelt, wobei aber jetzt auf der rechten Seite dieser Gleichung noch als Korrektur $\tau_2 - \tau_1$ hinzuzuzählen ist. Diese Korrektur ist in vielen Fällen sehr klein (vgl. [8]).

Durch diese Betrachtung ist gleichzeitig die früher erwähnte, Gl. (7) betreffende Unstimmigkeit geklärt: Man muss immer mit einer oberen Temperaturgrenze rechnen, zumindest mit $T_{ob} = \infty$ (auch in diesem Fall erhält man ein $\eta^* > 0$).

Gasreaktionen

Wir betrachten jetzt eine Gasreaktion und lassen gleichzeitig auch einen nichtstöchiometrischen Einsatz zu. Die Gleichung, die Gl. (3) entspricht, lautet jetzt:

$$\frac{d\eta}{d\phi} = a H T^e e^{-E/RT} \pi(\eta) - a' H' T^{e'} e^{-E'/RT} \pi'(\eta) \quad (18)$$

wobei ϕ die auf einen bestimmten Durchsatz bezogene, vom Anfang des Rohres an gemessene

Katalysatormasse oder das Volumen bedeutet. Im erstgenannten Fall bedeutet v in Gl. (1) (aus der Gl. (18) wieder herauszuleiten ist) die Anzahl Formelumsätze je Einheit Katalysator-Masse und Zeiteinheit. Die Faktoren T^e und $T^{e'}$ entstehen durch die Temperaturabhängigkeit der Gesamtkonzentration; durch sie kann auch eine Abweichung von der Arrheniusschen Gleichung berücksichtigt werden. π und π' sind Produkte von linearen Funktionen in η . Die Gl. (18) berücksichtigt nicht den Druckabfall im Reaktionsrohr; es wird mit $p = \text{const.}$ gerechnet. Der Einfluss des Druckabfalles auf die Kinetik ist aber in vielen Fällen gering.

Es zeigt sich, dass die Rechnung mit Gl. (18) umständlich ist. Wenn man aber die Faktoren T^e und $T^{e'}$ näherungsweise durch eine Korrektur von E und E' berücksichtigen kann, und das ist in fast allen praktisch vorkommenden Fällen möglich, dann wird die Rechnung einfach. Die Faktoren T^e und $T^{e'}$ fallen dann fort und die Integrale, die Gl. (6) entsprechen, sind leicht auszuwerten (vgl. Anhang 2). BILOUS und AMUNDSON [2] haben eine reversible Gasreaktion zweiter Ordnung (in Hin- und Rückreaktion) mit stöchiometrischem Einsatz untersucht. Sie nahmen an:

$$\begin{aligned} H &= 4,53 \cdot 10^3 \text{ l/mole sec,} \\ H' &= 7,42 \cdot 10^{14} \text{ l/mole sec,} \\ E &= 25,000 \text{ cal/mole,} \\ E' &= 30,000 \text{ cal/mole und } T_{ob} = 870^\circ \text{K.} \end{aligned}$$

In diesem Fall ist $e = e' = -2$. Die genannten Autoren berechneten einen optimalen Reaktor für 70% Umsatz mittels numerischer Integration und verglichen ihn mit einem isothermen Reaktor, der bei optimaler Temperatur arbeitet. Sie fanden

$$\frac{\phi_{eis}}{\phi_{eva}} = 2,108$$

($\phi_{eis} \triangleq \phi_e$ für optimale isotherme Temperatur $\phi_{eva} \triangleq \phi_e$ für den Reaktor mit optimaler Temperaturvariation). Setzt man in Gl. (15) für T^e und $T^{e'}$ konstante Mittelwerte ein, dann erhält man für die Reaktion zweiter Ordnung mit stöchiometrischem Einsatz folgende einfache Formel für ϕ_{eis}/ϕ_{eva} (vgl. [8, 9]):

$$\frac{\phi_{eis}}{\phi_{eva}} = \frac{r-1}{4r^{r/r-1}} \cdot \frac{(z+1)^{2r/r-1}}{(z-1)^{2/r-1} z} \quad (19a)$$

z ist die reelle Wurzel > 1 der Gleichung:

$$\frac{r+1}{r-1} \ln z = \frac{1}{2} \left(z - \frac{1}{z} \right) \quad (19b)$$

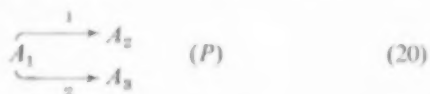
Für $r = 1, 2$ ergibt das ausgewertet

$$\frac{\phi_{eis}}{\phi_{eva}} = 2,102$$

Obwohl hier die Korrektur von E und E' garnicht vorgenommen wurde (es wurde $\epsilon = \epsilon'$ einfach 0 gesetzt) und Gl. (16) eine obere Temperaturgrenze nicht berücksichtigt, ist die Übereinstimmung mit dem Wert von BILOUS und AMUNDSON gut.

Systeme mit zwei stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen

Wir betrachten zuerst die Parallelreaktion erster Ordnung



Es soll x_1 den Umsatz zu A_2 bedeuten (Bruchteil von A_1 , der zu A_2 umgesetzt ist) und x_2 den Umsatz zu A_3 . Wir rechnen mit den Geschwindigkeitsgleichungen.

$$\frac{dx_1}{d\phi} = a k_1 (1 - x_1 - x_2), \quad k_1 = H_1 e^{E_1/RT} \quad (21a)$$

$$\frac{dx_2}{d\phi} = a k_2 (1 - x_1 - x_2), \quad k_2 = H_2 e^{E_2/RT} \quad (21b)$$

(Setzt man ϕ gleich der Verweilzeit, dann ist $a = 1$).

Der optimale Temperaturverlauf bei Parallelreaktionen und auch bei anderen Systemen von Reaktionen wurde zuerst von BILOUS und AMUNDSON [2] untersucht. Die Untersuchung ist hier viel schwieriger als bei Systemen mit nur einer unabhängigen Reaktion. Bei der Reaktion (20) lässt sich das Problem aber vollständig auf ein Problem mit nur einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion zurückführen. Um dies zu zeigen, betrachten wir zunächst die Aufgabe, die Konzentration von A_2 am Ende des Reaktors zu maximieren.

Es soll also sein:

$$x_{1e} \rightarrow \text{Maximum für } \phi = \phi_e \quad (22)$$

Ferner betrachten wir eine exotherme reversible Reaktion erster Ordnung.



mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\phi} = a k (1 - x) - a k' x \quad (24)$$

Dabei wurde jetzt der Analogie wegen x für den Umsatz geschrieben. Es sei angenommen, dass sowohl die Faktoren a , als auch die Geschwindigkeitskonstanten für beide Reaktionen paarweise gleich sind:

$$k = k_1, \quad k' = k_2 \quad (\text{für jedes } T) \quad (25)$$

Es gilt dann der folgende Satz (vgl. Anhang 4):

Die Reaktion (P) gibt in einem Reaktor (I) mit beliebigem Temperaturverlauf den gleichen Umsatz zu A_2 wie die Reaktion (R) in einem Reaktor (II), in dem der Temperaturverlauf spiegelbildlich zu dem in (I) ist.

Daraus folgt unmittelbar: Die optimalen Temperaturverläufe für (P) und (R) sind in Reaktoren mit gleichem ϕ_e spiegelbildlich zueinander. Es folgt weiter, dass für $E_2/E_1 > 0$ (entsprechend $E'/E > 0$) der optimale Temperaturverlauf für (P) steigend ist (entsprechend einem fallenden Verlauf für (R)). Dies macht man sich auch leicht plausibel (vgl. [8]).

Da der optimale Verlauf für (R) bekannt ist (vgl. Gl. (4)–(7)) ist auch der optimale Verlauf für (P) bekannt. In Abb. 1 sind optimale Verläufe (unter Berücksichtigung einer oberen Temperaturgrenze) für (P) und (R) und für verschiedene ϕ_e schematisch gezeichnet. Wie man sieht, sind die Temperaturverläufe in Optimalreaktoren mit verschiedenem ϕ_e nicht mehr identisch, und das ist charakteristisch für Systeme mit mehr als einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion.

Noch eine Komplikation tritt bei diesen Systemen auf. Um sie zu zeigen, betrachten wir einen ganz einfachen Modellfall (Abb. 2). In einem Reaktor R soll der Stoff A_2 nach der Reaktionsgleichung (20) hergestellt werden. Es soll aber

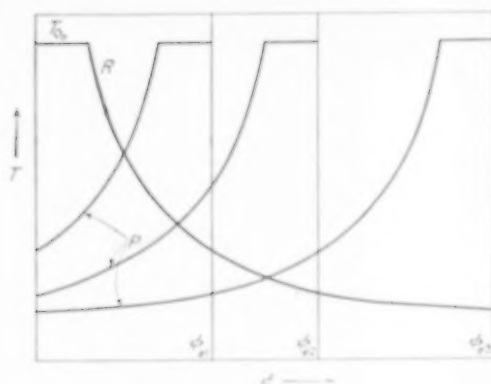


Abb. 1. Optimale Temperaturverläufe für die reversible exotherme Reaktion (R) und für Parallelreaktionen (P).

hier die Möglichkeit bestehen, in einer Trennanlage T das nicht umgesetzte A_1 abzutrennen und in den Prozess zurückzuführen. Der Stoff A_2 sei wertlos, er wird ebenfalls abgetrennt. Es kommt dann nicht allein auf die Endkonzentration von A_2 an, sondern auch auf die von A_1 . Wir be-



Abb. 2. Schematische Darstellung eines Kreislaufs für die Gewinnung von A_2 , R... Reaktor, T... Trennanlage.

zeichnen mit Q_{1a} den Mengenstrom (mole/Zeiteinheit) von A_1 am Anfang des Reaktors, ϕ_e sei das Reaktorvolumen bzw. die Katalysatormenge geteilt durch Q_{1a} . Ferner nehmen wir an, dass die Gesamtkosten hauptsächlich bestimmt werden durch die Kosten für den Stoff A_1 , den Reaktor und für die Trennanlage. Die Kosten für den Reaktor seien proportional seiner Grösse, die Kosten für die Trennanlage proportional dem Durchsatz und einer Funktion $f(x_{1e}, x_{2e})$ der Zusammensetzung. Die Gesamtkosten Ko je Mengeneinheit A_2 sind dann gegeben durch

$$Ko = \frac{b Q_{1a} - b(1 - x_{1e} - x_{2e}) Q_{1a} + c Q_{1a} \phi_e + d Q_{1a} \cdot f(x_{1e}, x_{2e})}{Q_{1a} x_{2e}}$$

$$Ko = \frac{b(x_{1e} + x_{2e}) + c \phi_e + d f(x_{1e}, x_{2e})}{x_{2e}} \quad (25)$$

(b, c, d ... Proportionalitätskonstanten)

Natürlich ist in der Praxis die Abhängigkeit der Kosten meist noch viel komplizierter; worauf es uns ankommt ist zu zeigen, dass wir bei Problemen mit zwei stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen im allgemeinen fordern müssen, dass eine Funktion der Reaktionsvariablen x_1 und x_2 am Ende des Reaktors und von ϕ_e ein Extrem (entsprechend einem Minimum der Kosten) annehmen muss:

$$M(x_{1e}, x_{2e}, \phi_e) \rightarrow \text{Extrem} \quad (26)$$

Die Konstruktion von Optimalreaktoren durch Spiegelung der Temperaturverläufe, so wie sie im Bild 1 durchgeführt wurde, gilt nur, wenn M eine Funktion von ϕ_e und x_{1e} allein ist. Wir können dann ϕ_e festhalten und fordern, dass für jedes feste ϕ_e der Wert von x_{1e} ein Extrem sein muss (vgl. Gl. (22)). Dies wäre dann gegeben, wenn die Stoffe A_2 und A_1 nach dem Passieren des Reaktionsapparates nicht mehr verwertet werden können.

DIE ALLGEMEINE THEORIE FÜR SYSTEME MIT ZWEI STÖCHIOMETRISCH UNABHÄNGIGEN REAKTIONEN

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist –da wir die Anfangszusammensetzung als gegeben und fest annehmen– bestimmt durch zwei Reaktionsvariable x_1 und x_2 . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher bestimmt durch x_1 , x_2 und T :

$$\frac{dx_1}{d\phi} = v_1(x_1, x_2, T) \quad (27a)$$

$$\frac{dx_2}{d\phi} = v_2(x_1, x_2, T) \quad (27b)$$

Man kann nachweisen (vgl. Anhang 5), dass für den optimalen Temperaturverlauf gilt:

$$\frac{dT}{d\phi} = \left[\frac{\partial v_1}{\partial x_2} - \frac{\partial v_2}{\partial x_1} Z^2 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} - \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right) Z - v_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - v_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} \right] / \frac{\partial Z}{\partial T} \quad (28a)$$

mit

$$Z = \frac{\partial v_1}{\partial T} / \frac{\partial v_2}{\partial T} \quad (28b)$$

Sind die Funktionen v_1 und v_2 bekannt, dann ist auch die rechte Seite von Gl. (28a) bekannt. Wir bezeichnen sie mit w :

$$\frac{dT}{d\phi} = w(x_1, x_2, T) \quad (27c)$$

Damit haben wir drei gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung für die drei unbekannten Funktionen $x_1(\phi)$, $x_2(\phi)$ und $T(\phi)$ im Optimalreaktor. Die Anfangswerte von x_1 und x_2 sind bekannt (x_1 und x_2 können z.B. so definiert werden, dass $x_{1a} = 0$ und $x_{2a} = 0$). T_a ist aber nicht bekannt und kann frei gewählt werden. Wir betonen, dass wir hier obere oder untere Temperaturgrenzen nicht berücksichtigen. Dies würde nichts prinzipiell Neues bringen, die Diskussion aber komplizieren, da verschiedene Fallunterscheidungen zu treffen wären. Zu jedem gewählten T_a gibt es eine Temperaturverteilung. Wir erhalten so eine Schar von Temperaturverteilungen. Die drei Kurven in Abb. 1 gehören einer solchen Schar an.

Die Funktion M kommt im Gleichungssystem (27) garnicht vor. Wir brauchen sie nur, um aus der Schar von Temperaturverläufen den richtigen auszusuchen und zu diesem wieder das richtige ϕ_e (vgl. Anhang 5). Wir wollen das am Beispiel von Parallelreaktionen beliebiger Ordnung näher ausführen.

Parallelreaktionen beliebiger Ordnung

Wir betrachten wieder die Reaktion (20). Die Geschwindigkeitsgleichungen seien jetzt gegeben durch

$$\frac{dx_1}{d\phi} = a_1 k_1 (1 - x_1 - x_2)^{n_1} \quad (29a)$$

$$\frac{dx_2}{d\phi} = a_2 k_2 (1 - x_1 - x_2)^{n_2} \quad (29b)$$

Für k_1 und k_2 gelten die gleichen Beziehungen wie in Gl. (21). Es sei r wieder das Verhältnis der Aktivierungsenergien:

$$r = E_2/E_1 \quad (30a)$$

Ferner soll zur Abkürzung eingeführt werden:

$$1/s = n_2 - r n_1 \quad (30b)$$

und es soll zunächst vorausgesetzt werden, dass $n_2 - r n_1 \neq 0$. Die Integration des Differentialgleichungssystems (27) gibt dann (vgl. Anhang 6):

$$\phi = -s \left[\frac{(a_1 H_1)^r}{a_2 H_2} \right]^{-1/r-1} r^{r/r-1} \left(\frac{1-p_a}{p_a^r} \right)^{1+s(r-1)/r-1} B(rs, -s; p_a, p) \quad (31a)$$

$$e^{-E_1/RT} = \left(\frac{a_1 H_1}{a_2 H_2} \right)^{1/r-1} r^{1/r-1} \left(\frac{p_a}{1-p_a} \right)^{1/r-1} \left(\frac{1-p}{1-p_a} \right)^{n_1 s} \left(\frac{p_a}{p} \right)^{n_2 s} \quad (31b)$$

$$x_1 = -rs \frac{(1-p_a)^s}{p_a^{rs}} B(rs-1, -s; p_a, p) \quad (31c)$$

$$x_2 = -s \frac{(1-p_a)^s}{p_a^{rs}} B(rs, -s-1; p_a, p) \quad (31d)$$

Diese Gleichungen geben eine Parameterdarstellung für den Verlauf von T , x_1 und x_2 im optimalen Reaktor. p ist der Parameter. Sein Anfangswert p_a (für $\phi = 0$) ist der Scharparameter der optimalen Temperaturverläufe. Jedem p_a entspricht ein möglicher optimaler Temperaturverlauf. Setzen wir in Gl. (31) für $p = p_e$ ein, dann erhalten wir die Werte am Ende eines Optimalreaktors. Ein Optimalreaktor ist charakterisiert durch p_a und p_e , also durch zwei Größen, während bei nur einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion nur eine Grösse (nämlich ϕ_e) genügt. Zum wirtschaftlichsten Reaktor gehören Werte p_a und p_e , die durch die Funktion M bestimmt sind.

Zwischen je zwei der drei Betafunktionen in Gl. (31) bestehen elementare Beziehungen (vgl. Anhang 2).

Für den nicht umgesetzten Anteil von A_1 gilt:

$$1 - x_1 - x_2 = \left(\frac{p}{p_a} \right)^{rs} \left(\frac{1-p_a}{1-p} \right)^s \quad (31e)$$

Im Fall $n_2 - r n_1 = 0$ d.h.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{E_2}{E_1}$$

treten an die Stelle der Gleichungen (31) ganz einfache elementare Relationen, die wir hier nicht anschreiben wollen. In der Praxis wird es aber kaum vorkommen, dass sich die Reaktionsordnungen so wie die Aktivierungsenergien verhalten.

Wir betrachten jetzt den Fall, dass x_{1e} ein Extrem werden soll. Es muss dann sein (vgl. Anhang 6):

$$p_e = \begin{cases} 0 & \text{für } s > 0 \ (n_2 > r n_1) \\ 1 & \text{für } s < 0 \ (n_2 < r n_1) \end{cases} \quad (32)$$

Da p_e bekannt ist, braucht jetzt nur noch p_a ermittelt zu werden und dieses Problem ist analog dem Problem bei der reversiblen exothermen Reaktion den Reaktor mit wirtschaftlichster Verweilzeit zu wählen. Es gehen in dieses Problem die verschiedenen kostenbestimmenden Faktoren ein und man kann z.B. so vorgehen, dass man Anlagen mit verschiedenen p_a durchkalkuliert. Die drei Kurven in Abb. 1 entsprechen Temperaturverteilungen für verschiedene p_a . In Abb. 1 wurde eine obere Temperaturgrenze berücksichtigt. Das ist bei den Gleichungen (31) nicht der Fall.

Die allgemeine Theorie bei mehreren stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen

Bei m stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen lauten die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_j}{d\phi} &= r_j(x_1, x_2, \dots, x_m, T) \\ \text{Anfangsbedingungen z.B.: } x_{ja} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (33a)$$

Die Optimalforderung lautet allgemein:

$$M(x_{1e}, x_{2e}, \dots, x_{me}, \phi_e) \rightarrow \text{Extrem} \quad (34)$$

Es lässt sich zeigen (vgl. Anhang 5), dass Reaktionsvariable x_j und Temperatur im optimalen Reaktor bestimmt sind durch Gl. (33) und die folgenden Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{\partial r_i}{\partial T} = 0 \quad (33b)$$

$$\frac{d\lambda_i}{d\phi} = - \sum_{j=1}^m \frac{\partial r_j}{\partial x_i} \lambda_j, \lambda_{ie} = \frac{\partial M}{\partial x_{ie}} \quad (33c)$$

Das Gleichungssystem (33) enthält $2m + 1$ Variable, nämlich x_i , λ_i und T . Es besteht aus $2m$ Differentialgleichungen erster Ordnung (33a und c) und einer gewöhnlichen Gleichung (33b). Für die x_i sind die Anfangswerte, für die λ_i die Endwerte vorgeschrieben. Das gibt ein unangenehmes Randwertproblem, dessen numerische Auswertung mühsam ist.

Ein komplizierteres Reaktionssystem

DENBIGH [5] hat folgendes Reaktionssystem untersucht:



Alle Reaktionen seien von erster Ordnung. Das gewünschte Endprodukt ist A_3 . Kostenbestimmend seien allein die Kosten für A_1 . Man kann dann mit einem "unendlich grossen" Reaktionsapparat rechnen, der ein Gemisch von A_2 , A_4 und A_5 liefert. DENBIGH berechnete Reaktionsapparate, die aus zwei Kesseln bestehen und bestimmte die Verweilzeit im ersten Kessel und die Temperaturen in beiden Kesseln so, dass der Umsatz zu A_3 maximal wird.

Wir haben in (34) 4 stöchiometrisch unabhängige Reaktionen, dem entsprechen ein Gleichungssystem von 8 Differentialgleichungen und einer gewöhnlichen Gleichung (33). Da die Funktion M aber sehr einfach ist ($M = x_{3e}$), ferner A_3 nicht weiterreagiert und alle Reaktionen von erster Ordnung sind, kann man hier das Gleichungssystem bis auf nur zwei Differentialgleichungen und eine gewöhnliche Gleichung vereinfachen [10]. Ferner wird aus dem unangenehmen Randwertproblem ein Anfangswertproblem. Die numerische Integration des vereinfachten Gleichungssystems ist mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine leicht möglich.

Man erhält z. B., vgl. [10], für

$$\frac{H_2}{H_1} = 10^4, \quad \frac{H_3}{H_1} = 10^{-2}, \quad \frac{H_4}{H_3} = 10^{-4}$$

$$E_2 - E_1 = 3,000 \text{ R } ^\circ\text{C}, \quad E_3 - E_1 = 0,$$

$$E_4 - E_3 = -3,000 \text{ R } ^\circ\text{C}$$

(H_i , E_i sind die Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien der Reaktionen 1-4 in Gl. (34)) mit einem Reaktionsrohr mit optimalem Temperaturverlauf (obere Temperaturgrenze: 410 °K) einen Umsatz von 67 Prozent zu A_3 , während der maximal mögliche Umsatz im isothermen Reaktor nur 25 Prozent und der in zwei Kesseln nach DENBIGH [5] nur 53 Prozent beträgt.

Optimale Konzentrationsverläufe

Die vorstehend skizzierte Theorie lässt sich auch auf das Problem anwenden, die Konzentration eines Stoffes längs des Reaktionsweges optimal einzustellen. Man denke etwa daran, dass bei dem System (34) ein (homogen wirkender) Katalysator die Reaktionen 2 und 3 beschleunigt, während er die Reaktionen 1 und 4 im wesentlichen unbeeinflusst lässt. Kommt es nur auf einen hohen Umsatz zu A_3 an, dann wird eine längs des Reaktionsrohres steigende Katalysatorkonzentration vorteilhaft sein. Man kann den optimalen Konzentrationsverlauf wieder mit Hilfe der Gleichungen (33) finden. T ist in diesen Gleichungen dann durch c (Katalysatorkonzentration) zu ersetzen. Es ist natürlich auch möglich, Konzentrations- und Temperaturverläufe gleichzeitig zu optimieren. Man hat dann mehrere Bedingungen von der Form (33b) und (33c) gleichzeitig zu berücksichtigen.

MATHEMATISCHER ANHANG

(1) Man multipliziere Gl. (3a) mit einem Faktor l , der so bestimmt wird, dass gilt:

$$(l a H e^{-E/RT})' = l a' H' e^{-E'/RT} \quad (35)$$

Führt man als neue Variable ein

$$l a H e^{-E/RT} = \kappa, \quad \tau/l = \psi, \quad (36)$$

dann wird aus Gl. (3a):

$$\frac{d\eta}{d\psi} = \kappa \eta^\alpha (1 - \eta)^\beta - \kappa' \eta^{\alpha'} (1 - \eta)^{\beta'} \quad (37)$$

Im Optimalreaktor muss die Ableitung der rechten Seite von (37) nach κ verschwinden *:

*Natürlich nur dort wo $T \leq T_{ab}$.

$$0 = \eta^\alpha (1 - \eta)^\beta - r \kappa'^{r-1} \eta^{\alpha'} (1 - \eta)^{\beta'} \quad (38)$$

Aus (37) und (38) lässt sich κ eliminieren und anschliessend durch Integration ψ als Funktion von η bestimmen ($\eta = 0$ für $\psi = 0$). Dies führt auf Gl. (4). Man erhält Gl. (7), wenn man Gl. (38) nach κ auflöst und κ aus Gl. (36) einsetzt.

(2) Die Eigenschaften der Betafunktion.

Mit Hilfe der partiellen Integration findet man:

$$\begin{aligned} x_2 B(x_1, \alpha_2 - 1; a_1, a_2) &= \alpha_1 B(x_1 - 1, \alpha_2; a_1, a_2) \\ &= a_1^{x_1} (1 - a_1)^{\alpha_2} - a_2^{x_1} (1 - a_2)^{\alpha_2} \end{aligned} \quad (39)$$

Abspalten von x ($= 1 - (1 - x)$) bzw. $1 - x$ im Integranden führt auf die Gleichungen:

$$\begin{aligned} B(x_1, \alpha_2; a_1, a_2) &= B(x_1 - 1, \alpha_2; a_1, a_2) - \\ &- B(x_1 - 1, \alpha_2 + 1; a_1, a_2) \end{aligned} \quad (40a)$$

$$\begin{aligned} B(x_1, \alpha_2; a_1, a_2) &= B(x_1, \alpha_2 - 1; a_1, a_2) - \\ &- B(x_1 + 1, \alpha_2 - 1; a_1, a_2) \end{aligned} \quad (40b)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man jede * Betafunktion zurückführen auf solche mit

$$0 \leq x_1 < 1, \quad 0 \leq x_2 < 1.$$

Diese lassen sich aber leicht auswerten, da der Integrand im ganzen Intervall $0 \leq x \leq 1$ endlich bleibt. Diese Restintegrale bilden ausserdem dann nur mehr eine Korrektur, wenn a_1 oder a_2 nahe bei einer Unstetigkeitsstelle des ursprünglichen Integranden liegen (hohe Umsätze).

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf die Integrale anwenden, die bei der Rechnung mit der allgemeineren Gleichung (18) auftreten.

(3) Man erhält die Näherungsgleichungen, indem man im Integral (6b) den Beitrag im ersten Teil des Integrationsintervalls (kleine und mittlere Umsätze) gegenüber den Beiträgen für hohe Umsätze vernachlässigt†. Man darf dann in (6b) $1 + x$ durch x ersetzen und erhält so:

$$\begin{aligned} \tau_e &= \frac{(a' H')^{1/r-1}}{(a H)^{r/r-1}} \frac{r^{r/r-1}}{(\beta-1)r - (\beta'-1)} \\ &\quad \left(\frac{\eta_e}{(1-\eta_e)} \right)^{\frac{(\beta-1)r - (\beta'-1)}{r-1}} \end{aligned} \quad (41)$$

*Ausnahmen; α_1 oder α_2 gleich einer negativen ganzen Zahl.

†Es muss dabei vorausgesetzt werden $\alpha_1 > -1$, $\alpha_2 < -1$.

Gl. (41) geht über in Gl. (14) für die Reaktion erster Ordnung ($\beta = 1, \beta' = 0$). Gl. (41) geht über in die exakte Gleichung (13) für die Reaktion zweiter Ordnung ($\beta = 2, \beta' = 0$).

In der Tabelle ist für einige r und η_e der Faktor angegeben, der bei Gl. (14) auf der rechten Seite anzubringen ist, damit diese Gleichung exakt wird (vgl. [8]).

Tabelle 1

$r \backslash \eta_e$	1,2	1,6	2	3	4	5
0,990	0,984	0,975	0,954	0,853	0,744	0,652
0,909	0,887	0,831	0,760	0,600	0,487	0,407
0,769	0,729	0,642	0,560	0,414	0,325	0,267
0,500	0,450	0,368	0,307	0,215	0,164	0,133

(4) Es ist (vgl. Gl. (24)) :

$$\frac{dx}{d\phi} = f(\phi) - g(\phi) \cdot x \quad (42)$$

wobei $f(\phi)$ und $g(\phi)$ bekannt sind, wenn T als Funktion von ϕ bekannt ist :

$$f(\phi) = a k(T(\phi)) \quad (43a)$$

$$g(\phi) = a k(T(\phi)) + a k'(T(\phi)) \quad (43b)$$

Die Integration von Gl. (42) ergibt ($x_a = 0$) :

$$x_e = \int_0^{\phi_e} d\xi f(\xi) \exp \int_{\phi_e}^{\xi} d\eta g(\eta) \quad (44)$$

Man erhält durch Integration des Gleichungssystems (21) :

$$x_{1e} = \int_0^{\phi_e} d\xi' f_1(\xi') \exp - \int_0^{\xi'} d\eta' g_1(\eta') \quad (45)$$

f_1 und g_1 haben die gleiche Bedeutung wie in (43). Es sind nur k und k' durch k_1 und k_2 zu ersetzen. Rechnet man in (45) mit einem "gespiegelten" Temperaturverlauf, dann ist

$$f_1(\xi') = f(\phi_e - \xi'), g_1(\eta') = g(\phi_e - \eta') \quad (46)$$

und mittels der Transformation

$$\xi = \phi_e - \xi'; \eta = \phi_e - \eta'$$

ergibt sich in diesem Fall

$$x_e = x_{1e} \quad (47)$$

(vgl. dazu auch [8]).

(5) Wir geben zuerst einige Hinweise zur Ableitung der Gleichungen (33b) und (33c). Diese Gleichungen lassen sich auf zwei Wegen finden :

(a) Man fasst die Differentialgleichungen (33a) als Nebenbedingung zu dem Variationsproblem

$$\int_0^{\phi_e} \frac{dM}{d\phi} d\phi \rightarrow \text{Extrem} \quad (48)$$

auf. Das Vorgehen ist in [3] S.558 ff beschrieben.

(b) Man untersucht den Einfluss von kleinen Störungen des Temperaturverlaufs auf M . Das führt zunächst auf eine Determinantenbedingung [7, 8]. Aus dieser Bedingung folgen die Gleichungen (33b) und (33c), wenn man die durch $\Delta\xi$ (vgl. [8, 10]) dividierten algebraischen Komplemente der $\partial r_i / \partial T$ als neue Variable λ_i einführt.

Bei Systemen mit zwei stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen lauten die Gleichungen (33b) und (33c) :

$$\lambda_1 \frac{\partial r_1}{\partial T} + \lambda_2 \frac{\partial r_2}{\partial T} = 0 \text{ bzw. } \lambda_1 Z + \lambda_2 = 0 \quad (49)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\phi} = - \frac{\partial r_1}{\partial x_1} \lambda_1 - \frac{\partial r_2}{\partial x_1} \lambda_2 \quad (50a)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\phi} = - \frac{\partial r_1}{\partial x_2} \lambda_1 - \frac{\partial r_2}{\partial x_2} \lambda_2 \quad (50b)$$

Daraus kann man die λ_i leicht eliminieren, wenn man (49) total nach ϕ differenziert, für $d\lambda_i/d\phi$ aus (50) und für $dx_i/d\phi$ aus (27) einsetzt und die Determinante des so entstehenden homogenen Gleichungssystems für λ_1 und λ_2 gleich Null setzt. Auf diese Weise entsteht Gl. (28a). (Vgl. dazu auch [8]).

Als Randbedingung für $\phi = \phi_e$ erhält man :

$$\frac{\partial M}{\partial x_{1e}} \frac{\partial r_1}{\partial T} + \frac{\partial M}{\partial x_{2e}} \frac{\partial r_2}{\partial T} = 0 \quad (51a)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x_{1e}} r_1 + \frac{\partial M}{\partial x_{2e}} r_2 + \frac{\partial M}{\partial \phi_e} = 0 \quad (51b)$$

Diese beiden Gleichungen bestimmen innerhalb

der zweiparametrischen Schar von Optimalreaktoren den wirtschaftlichsten Reaktor.*

(6) Man multipliziere die Gleichungen (29) so wie in Anhang I mit l und führe κ und ψ als neue Variable ein. Man erhält :

$$\frac{dx_1}{d\psi} = \kappa q^{n_1}, \quad \frac{dx_2}{d\psi} = \kappa^r q^{n_2} \quad (52)$$

$$\text{mit } q = 1 - x_1 - x_2. \quad (53)$$

Mit Hilfe von (28) erhält man als Optimalbedingung

$$\frac{d\kappa}{d\psi} = \frac{n_2}{r} \kappa^2 q^{n_1-1} + n_1 \kappa^{r+1} q^{n_2-1} \quad (54)$$

Man addiere die beiden Gleichungen (52) :

$$\frac{dq}{d\psi} = -(\kappa q^{n_1} + \kappa^r q^{n_2}) \quad (55)$$

Aus (54) und (55) kann ψ eliminiert werden. Als neue Variable soll ausserdem ξ eingeführt werden :

$$r \kappa^{r-1} q^{n_2-n_1} = \frac{\xi}{1-\xi} \quad (56)$$

Man erhält dann :

$$\frac{d \ln q}{d\xi} = s \left[\frac{r}{\xi} + \frac{1}{1-\xi} \right] \quad (57)$$

Die Gleichungen (31b) und (31e) ergeben sich aus (56) und (57), wenn (57) von $\xi = p_a$ bis $\xi = p$ integriert wird. Aus (55) und (57) kann q eliminiert werden. Setzt man für κ und q die bereits bekannten Funktionen von ξ ein, so erhält man :

$$\frac{d\psi}{d\xi} = -s r^{r/r-1} \left[\frac{1-p_a}{p_a^r} \right]^{\frac{1-s(r-1)}{r-1}} \xi^{rs} (1-\xi)^{-s} \quad (58)$$

Durch Integration erhält man daraus Gl. (31a). x_1 bzw. x_2 werden gefunden, indem man ψ aus (52) und (58) eliminiert und für q die bereits bekannte Funktion von ξ einsetzt (Gl. (31e), wobei p durch

*Temperaturgrenzen als Nebenbedingung sind hier nicht berücksichtigt.

ξ zu ersetzen ist). Die Integration der so entstehenden Gleichungen führt auf (31c) und (31d). Zur Kontrolle kann man sich mit Hilfe von Gl. (39) überzeugen, dass Gl. (53) tatsächlich erfüllt ist.

Ist $M = x_{1e}$, dann muss gelten (vgl. Gl. (51a)) :

$$q_e = 0.$$

Daraus ergeben sich mit Hilfe von Gl. (31e) die Bedingungen (32).

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

- a = Proportionalitätskonstante (vgl. Gl. (3a))
- B = Symbol für die unvollständige Betafunktion (vgl. Gl. (6))
- C_i = Konzentrationen
- E = Aktivierungsenergie
- H = Häufigkeitsfaktor
- k = Geschwindigkeitskonstante
- m = Zahl der stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen
- n, n' = Gesamtordnung von Hin- und Rückreaktion
- n_i, n'_i = Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen Reaktionsteilnehmer
- p = Parameter (vgl. Gl. (31))
- r = Verhältnis von Aktivierungsenergien (vgl. Gl. (5) und Gl. (30a))
- s = Definiert durch Gl. (30b)
- v = Reaktionsgeschwindigkeit
- w = Funktionssymbol, definiert durch Gl. (27c) u. (28a)
- x_i = Umsätze in Systemen mit mehreren stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen
- Z = Definiert durch Gl. (28b)
- α, β_1 = Reaktionsordnungen (vgl. Gl. (3a))
- ϵ = Exponent der Temperatur in der Geschwindigkeitsgleichung (vgl. Gl. (18))
- η = Umsatz (eine unabhängige Reaktion)
- κ = Definiert durch Gl. (36)
- λ_i = Lagrange'sche Faktoren (vgl. Gl. (33))
- τ = Verweilzeit
- ϕ = Verallgemeinerte Verweilzeit (Volumen oder Katalysatormenge geteilt durch Volumstrom oder Mengenstrom)
- ψ = Definiert durch Gl. (36)

LITERATUR

- [1] ANNABLE D. *Chem. Engng. Sci.* 1952 **1** 145.
- [2] BILOUS O. und AMUNDSON N. R. *Chem. Engng. Sci.* 1956 **5** 81 115.
- [3] BOLZA O. *Vorlesungen über Variationsrechnung*. Koehler und Amelang, Leipzig 1949.
- [4] CALDERBANK P. H. *Chem. Engng. Progr.* 1953 **49** 585.
- [5] DENBIGH K. G. *Trans. Faraday Soc.* 1944 **40** 352.

- [6] DENBIGH K. G. *Chem. Engng Sci.* 1958 **8** 125.
- [7] HORN F. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 131.
- [8] HORN F. Optimalprobleme bei kontinuierlichen chemischen Prozessen, Dissertation Techn. Hochschule Wien 1958.
- [9] HORN F. und KÜCHLER L. *Chem. Ing. Techn.* 1959 **31** 1.
- [10] HORN F. und TROLTENIER U. *Chem. Ing. Techn.* In Vorbereitung.
- [11] LEITENBERGER W. *Chem. Fabr.* 1939 **12** 281.
- [12] MARS P. und VAN KREVELEN D. W. *Chem. Engng. Sci.* 1954 Spec. Suppl. 41.
- [13] TEMKIN M. u. PYZHEW V. *Acta phys. S.S.S.R.* 1940 **12** 237.

DISCUSSION

Ir. WESTERTERP : In your manuscript, on page 4, you said that one has to solve equation (18) for gas reactions by incorporating the influence of the temperature on the concentration in a correction to the activation energy. As the reaction velocity constant increases, and the concentration in a gas decreases with increasing temperature, I do not see how this can be done with any degree of accuracy. Please will you explain how this has to be done ?

Dr. HORN : Bei einer Reaktion zweiter Ordnung mit stöchiometrischem Einsatz ist v proportional $1/T^2 e^{-E/RT}$ (I). Man kann (I) in einem bestimmten Temperaturbereich näherungsweise darstellen durch $\text{Const.} \cdot e^{-E^*/RT}$ (II), wobei E^* so zu wählen ist, dass die Abweichungen von (I) und (II) möglichst gering sind.

Prof. WICKE : In keiner technischen Gasreaktion kennen wir E so genau dass diese Korrektur wesentlich wäre.

Ir. BEEK : I want to draw your attention to the following two different ways in which it may be desired to optimize reactors for one independent reaction.

The first way is to maximize, by choosing optimal local temperatures, the mass fraction of the desired product at the exit, at a given total mass flow through the reactor. From this procedure the optimal reactor volume will be given as a function of the desired conversion. The second way is to seek a maximum yield of the desired product in a reactor of a given volume, by choosing optimal local temperatures. For the optimal reactor calculated in this way the total mass flow will be given as a function of the desired conversion.

In my opinion, to reach the same conversion in two optimal reactors, each calculated in one of the two described ways, the ratio of volume to mass flow must be the same for both reactors.

Do you agree on this ?

Dr. HORN : Ich stimme dem völlig zu. Z.B. kann Gl. (4) als Grundlage dienen um folgende zwei verschiedene Probleme zu lösen :

1. Aufsuchen des wirtschaftlichsten Reaktors bei gegebenen Durchsatz.
2. Aufsuchen des wirtschaftlichsten Durchsatzes bei gegebenen Reaktorvolumen.

C2. Optimum pressure and concentration gradients in tubular reactors

J. G. VAN DE VUSSE and H. VOETTER

Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam

Abstract—In tubular reactors (or in stirred reactors in series) it is possible to have the conditions vary along the tube. In this way better results can often be obtained. The effect of a pressure gradient is of interest in equilibrium gas reactions where the number of moles increases (e.g. dehydrogenation reactions). High pressures are favourable in the first part of the tube, where the reaction mixture is far from equilibrium, whereas low pressures are favourable in the last part, where equilibrium concentrations are approached. It appears that the optimum pressure is roughly proportional to the local reactant concentration. The reactor volume required for a certain conversion is two to three times smaller than it is without a pressure gradient.

In a reaction system with two feed components, the concentration gradient can be influenced by introducing one of the components *A* along the tube and the other component *B* at the beginning (cross-stream reactor). In this way favourable effects are obtained in systems where the desired reaction is first-order in *A* and there is an undesired side reaction of a higher order in *A*. The lower the concentration of *A*, the higher the selectivity of the process; optimum selectivity is obtained in a cross-stream reactor where the concentration of *A* is kept constant over the entire reactor. If the conversion is high the yield of desired product is optimum at optimum selectivity; at lower conversion levels the yield can be increased at the expense of selectivity. Results are obtained by analogue computation for various ratios of the reaction rate constants and are compared with those of the one-stage and the co-current tubular reaction systems.

Résumé—En cas de réacteurs tubulaires (ou de mélangeurs accouplés en série) il est possible de faire varier les conditions de réaction le long du tube. Ainsi on peut souvent obtenir de meilleurs résultats. L'effet d'un gradient de pression a de l'importance pour les réactions de gaz qui concourent à l'établissement d'un équilibre dans lesquelles le nombre de moles s'accroît (par exemple des réactions de déshydrogénation). Les pressions élevées sont favorables dans la première partie du tube où le mélange de réaction est loin d'être en équilibre et les pressions basses sont favorables dans la dernière partie où la concentration s'approche de très près de l'équilibre. Il se manifeste que la pression optimum est approximativement proportionnelle à la concentration locale des corps prenant part à la réaction. Le volume du réacteur nécessaire à une certaine conversion est plus faible de deux ou de trois fois qu'en cas d'absence d'un gradient de pression.

Dans un système de réaction avec introduction de deux composants on peut influencer le gradient de concentration en introduisant un des composants *A* en plusieurs endroits sur toute la longueur du tube et en introduisant l'autre composant *B* à l'entrée du réacteur (réacteur à courant transversal). Ainsi on a obtenu des résultats favorables avec des systèmes où la réaction voulue est du premier ordre en *A* et où une réaction secondaire non-désirée d'un ordre plus élevé en *A* se poursuit. Plus la concentration de *A* est basse plus la sélectivité du processus est élevée; la sélectivité optimum est obtenue dans un réacteur à courant transversal dans lequel la concentration de *A* est maintenue constante sur l'ensemble du réacteur. Quand la conversion est élevée le rendement en le produit désiré est optimum en cas d'une sélectivité optimum; en cas d'un degré de conversion plus bas le rendement peut être augmenté aux dépens de la sélectivité. A l'aide d'un calcul analogique on a, pour différentes relations entre les constantes de la vitesse de réaction, obtenu des résultats et on les a comparés avec ceux du tube de réaction à courant continu et du mélangeur.

Zusammenfassung—Bei Reaktionsrohren (oder bei Rührkesselskaskaden) liegt die Möglichkeit vor, die Reaktionsverhältnisse über das ganze Rohr variieren zu lassen. Auf diese Weise können oft bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Wirkung eines Druckgradienten ist von Bedeutung bei Gleichgewichts-Gasreaktionen, bei denen die Molzahl zunimmt (z.B. Dehydrierungsreaktionen). Hohe Drucke sind vorteilhaft im ersten Teil des Reaktionsrohres, wo das Reaktionsgemisch die

Gleichgewichtslage noch lange nicht erreicht hat, während niedere Drucke im letzten Teil, wo es eine starke Annäherung an die Gleichgewichtskonzentration gibt, von Vorteil sind. Es zeigt sich, dass der Optimaldruck im grossen und ganzen der örtlich auftretenden Konzentration des Reaktions- teilnehmers proportional ist. Das für eine gewisse Umsetzung erforderliche Volumen des Rohr- reaktors ist um zwei- bis dreimal geringer als ohne Auftreten eines Druckgradienten.

In einem System mit zwei Reaktionskomponenten kann der Konzentrationsgradient beeinflusst werden, indem man eine der Komponenten (*A*) über die ganze Länge des Rohres verteilt, während man die andere Komponente (*B*) am Anfang des Reaktors (Querstromreaktor) zuführt. Auf diese Weise werden bei Systemen, bei denen die gewünschte Reaktion nach der ersten Ordnung in *A* verläuft und wo zugleich eine unerwünschte Nebenreaktion einer höheren Ordnung in *A* auftritt, gute Erfolge erzielt. Je niedriger die Konzentration von *A*, umso höher die Selektivität des Prozesses; es wird in einem Querstromreaktor, in dem die Konzentration von *A* über den ganzen Reaktor konstant gehalten wird, eine optimale Selektivität erhalten. Bei hohem Umsetzungsgrad erreicht die Ausbeute am gewünschten Produkt einen Optimalwert bei optimaler Selektivität; bei niederem Umsetzungsgrad kann die Ausbeute auf Kosten der Selektivität gesteigert werden. Es wurden mit Hilfe eines Analog- rechners für verschiedene Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Ergebnisse erzielt, die mit denen des Gleichstromreaktors und des Rührkessels verglichen werden.

INTRODUCTION

THE conditions in a tubular reactor or in a reactor consisting of a number of vessels in series, unlike those in the one-stage mixed reactor, will not be constant throughout the reactor system.

Sometimes variations of these conditions along the tube can be intentionally produced, which can then result in higher conversions and selectivities. The optimum temperature gradient has been treated by DENBIGH [2] at the first Chemical Reaction Engineering Symposium and also by BILOUS and AMUNDSON [1] and by HORN and KÜCHLER [3]. In the first part of this article the effect of a pressure profile is discussed for the case of a gas-phase reversible reaction in which the number of moles increases. In the second part the influence of an artificially influenced concentration profile on yield and conversion for a second order reaction with a side reaction is investigated.

PRESSURE GRADIENTS

(a) In the equilibrium reaction $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} 2B$ one mole of *A* yields 2 moles of *B*. We assume that equilibrium is reached via a forward first order reaction of *A* and a reverse second order reaction of *B*.

The reaction rate equation then becomes:

$$\frac{dx_A}{dt} = (-k_1 p_A + k_2 p_B^2) V, \quad (1)$$

where

p_A = partial pressure of *A*;

p_B = partial pressure of *B*;

V = gas volume;

$x_A = p_A V$

k_1 = first-order reaction rate constant;

k_2 = second-order reaction rate constant.

Assuming that all gases are ideal, we may write

$$pV = NRT = x$$

where

$$p = p_A + p_B.$$

Under isothermic conditions (temperature T = constant), x will be a measure for the number of moles N .

The initial conditions are:

$$(pV)_{t=0} = x_0 = (p_A V)_{t=0} = (x_A)_{t=0}$$

$$(p_B V)_{t=0} = (x_B)_{t=0} = 0.$$

The stoichiometry gives for time t :

$$x_A + 2(x_0 - x_A) = x.$$

Elimination of p_A , p_B and V from equation (1) gives:

$$\frac{dx_A}{dt} = -k_1 x_A + [4k_2 p (x_0 - x_A)^2 / (2x_0 - x_A)] \quad (2)$$

If τ is the residence time of the gas volume V travelling through a tubular reactor with piston flow, then the flow rate equals V/τ and

$$dt = \frac{F\tau}{V} dz, \text{ where}$$

F = cross-sectional area of the tube
 z = length co-ordinate.

Substitution in equation (2) gives :

$$\frac{1}{F\tau} \frac{dx_A}{dz} = \frac{-k_1 x_A p}{(2x_0 - x_A)} + \frac{4k_2 p^2 (x_0 - x_A)^2}{(2x_0 - x_A)^2} \quad (3)$$

$$= f(p(z), x_A).$$

In other words dx_A/dz is a function of p and x_A , where p in its turn is a function of the co-ordinate z . The boundary condition reads: $x_A = x_0$ for $z = 0$. $p(z)$ is called optimum if at the reactor exit ($z = L$) quantity x_A is smallest. In the same way as with the optimum temperature profile [3] it can also be derived for the pressure profile $p(z)$ that it is optimum if :

$$\frac{\partial f}{\partial p} = 0.$$

There may be practical or physical reasons that prevent this condition from being fulfilled over the whole region $0 \leq z \leq L$. The deviation from the optimum condition then will be smallest if the pressure is as high as possible for $\partial f/\partial p < 0$ and as low as possible for $\partial f/\partial p > 0$. If $\partial f/\partial p = 0$, that is to say if there is an optimum pressure profile over the reactor, then equation (3) yields

$$p = \frac{k_1 x_A (2x_0 - x_A)}{8 k_2 (x_0 - x_A)^2}. \quad (4)$$

For the optimum pressure profile given by equation (4) to be realized, p has to be infinite for $x_A = x_0$ i.e., at the reactor inlet. Because of physical limitations the condition $\partial f/\partial p = 0$ obviously cannot be maintained and we have instead: $\partial f/\partial p < 0$. As stated above the deviation from optimum is then smallest if the pressure in the first part of the tube is taken as high as possible, that is equal to the inlet pressure, up to the point where the concentration x_A/x_0 has become so low that the pressure corresponds with the pressure calculated from equation (4). From here on the pressure then can be chosen in agreement with equation (4).

Introducing equation (4) into equation (3) and then integrating gives

$$\frac{F\tau k_1^2 z}{16 k_2 x_0} = 2 \ln \left(\frac{x_A}{x_0} \right) + \frac{x_0}{x} - \frac{x_A}{x_0}. \quad (5)$$

In Fig. 1 the concentration and pressure profiles according to equations (4) and (5) are given.

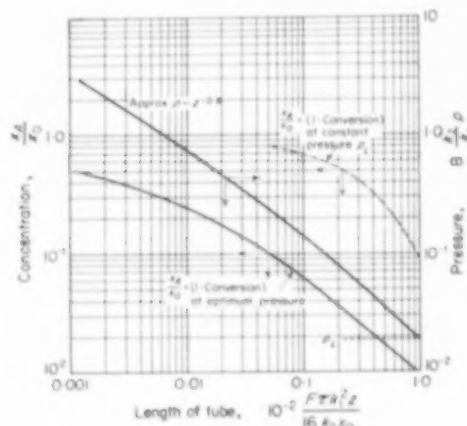


FIG. 1. Concentration and pressure gradients in a tubular reactor $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} 2B$.

(b) In many cases the rate of conversion of an equilibrium reaction cannot be described by rate equation (1), because the reverse reaction may not be second-order or may even be unknown in more complicated mechanisms. We may then assume that the actual reaction rate is proportional to the difference between the actual pressure of $A(p_A)$ and the equilibrium partial pressure of $A(p'_A)$. p'_A can be found from the thermodynamic equilibrium condition :

$$p'_A/(p - p'_A)^2 = K, \quad (6)$$

where

K = equilibrium constant, which is only influenced by temperature, and

$$p = p_A + p_B.$$

The reaction rate equation then becomes

$$\frac{d(p_A V)}{dt} = -kV(p_A - p'_A), \quad (7)$$

where k is a first-order reaction rate constant.

In the same way as under (a) it can be derived that the rate equation for the tubular reactor becomes

$$\frac{1}{F\tau} \frac{dx_A}{dz} = \frac{-kp_A}{2x_0 - x_A} + kp'_A = f(p(z), x_A). \quad (8)$$

The optimum pressure profile is again found from the condition $\partial f / \partial p = 0$. Differentiation gives, in combination with equation (6):

$$p = \frac{4(x_0/x_A) - 3}{16K[(x_0/x_A) - 1]^2} \quad (9)$$

Introducing equations (6) and (9) into equation (8) and integrating gives:

$$\frac{F\tau k z}{16Kx_0} = 1.5 \ln \left(\frac{x_A}{x_0} \right) + \frac{x_0}{x_A} - \frac{x_A}{2x_0} - 0.5 \quad (10)$$

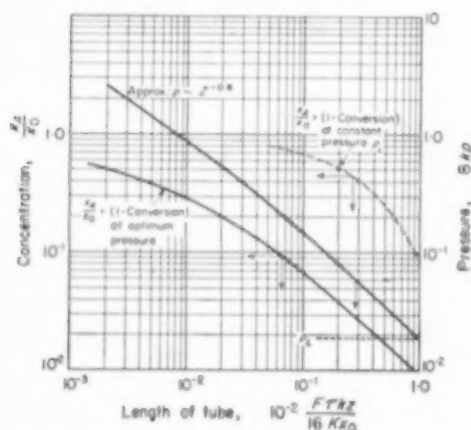


FIG. 2. Concentration and pressure gradients in a tubular reactor $A \rightleftharpoons 2B$, (K)

In Fig. 2 the concentration profile along the reactor tube according to equation (10) is given. In the same figure we see the pressure profile, as derived from equations (9) and (10).

If these curves are compared with the curves of Fig. 1, there appears to be a striking agreement. This supports the assumption that first-order equilibrium reactions can be represented by the equations (6) and (7), which can be of great help if the order of the reverse reaction is not exactly known.

It appears that the pressure is about proportional to the length co-ordinate to the power -0.8 :

$$p \sim z^{-0.8}$$

From the curves and from equations (4) and (9) it can be seen that for $(x_A/x_0) < 0.1$, the pressure p is about proportional to the concentra-

tion (x_A/x_0) . In that case we get:

$$p = x_A/(4Kx_0) = (k_1 x_A)/(4k_2 x_0)$$

If the pressure remains constant along the reactor and is equal to the outlet pressure p_L , then the concentration profile can be found after integration of equations (3) and (8). The results are the dotted curves in Figs. 1 and 2. They clearly show the lower conversions which are obtained with the constant pressure operation. If we make a comparison on the basis of equal conversions, the reactor volume needed at constant pressure $p = p_L$ is 2 to 3 times as high as with the optimum pressure profile (Fig. 3). This factor becomes higher at higher values of x_0/x_A . It may be expected that this factor also increases if A dissociates into more than 2 moles of B .

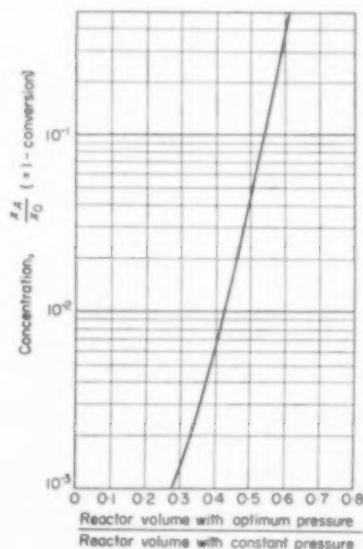


FIG. 3. Comparison of reactor volumes as a function of conversion.

CONCENTRATION GRADIENTS

(i) Basic equations

A technical process can frequently be described by the following basic type of a chemical reaction system:



Reaction (11) yields the desired product, C, while reaction (12) gives an undesired side-product. The problem is to choose the reactor system and the concentration profiles of *A* and *B* in such a way that a maximum of product C and a minimum of product D is formed. Naturally, the solution will depend on the fact whether maximum yield or optimum selectivity is desired.

For the study of various aspects of this problem use was made of a PACE* analogue computer.

The rates of reactions (11) and (12) are assumed to be :

$$\frac{dC}{dt} = k_1 [A][B] \quad (13)$$

and

$$\frac{dD}{dt} = k_2 [A]^2, \quad (14)$$

respectively.

It will be seen that a high concentration of *B* and a low concentration of *A* will result in a favourable production ratio of C/D. A low concentration of *A* is obtained in a one-stage well-mixed reactor at high conversions of *A*. However, high concentrations of *B* in such a case can only be obtained if a large excess is used, or if a separate phase of pure *B* is present in the reactor.

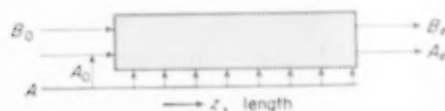


FIG. 4. Schematic drawing of cross-stream reactor.

In a tube or piston-flow type reactor, the average concentrations of *B* and *A* are both high. The combination of a one-stage mixed reactor and a tube reactor, the cross-stream reactor, can meet the requirements of high concentrations of *B* and low concentrations of *A*. Stream *B* has to be fed at one end of the reactor, while several feed points for *A* are distributed over the length of the reactor (see Fig. 4). In a one-phase system the reaction can only be carried out in co-current. In a two-phase system also counter-current operation is possible.

*Precision Analog Computing Equipment, Electronic Associates, Inc., New Jersey.

A and *B* are concentrations in the streams with the flow rates F_A and F_B . Subscript 0 denotes the reactor entry, subscript *e* the exit.

Material balances can be written :

$$\pm F_A \frac{dA}{dz} = -k_1 AB - k_2 A^2 + f(z) \quad (15)$$

$$F_B \frac{dB}{dz} = -k_1 AB. \quad (16)$$

The + sign on the left-hand side of equation (15) applies to co-current, the - sign to counter-current. $f(z)$ is the distribution of *A*-feed over the length of the reactor. The overall material balance leads to the following expressions :

$$\text{total feed of } A : A_T = F_A \cdot A_0 + \int_0^L f(z) dz \quad (17)$$

$$\text{total feed of } B : B_T = F_B \cdot B_0 \quad (18)$$

$$\text{total C formed : } F_B(B_0 - B_e) \quad (19)$$

$$\text{total D formed : } \frac{1}{2} \left[F_A(A_0 - A_e) + \int_0^L f(z) dz - F_B(B_0 - B_e) \right] \quad (20)$$

In the discussions two quantities will be used to characterize a system :

Conversion (of *A*) $\alpha =$

$$= \frac{\text{amount of } A \text{ converted}}{\text{total feed of } A} = \frac{(19) + 2 \cdot (20)}{(17)} \quad (21)$$

$$\text{Yield (of C)} \beta = \frac{\text{total C formed}}{\text{total feed of } A} = \frac{(19)}{(17)} \quad (22)$$

α and β depend on type and size of reactor, on the parameters k_2/k_1 , B_T/A_T , F_B/F_A , and on the function $f(z)$. The parameters are combined in the dimensionless quantities :

$$r = [(k_1 A_T) / F_A F_B] L \quad (\text{reactor length}) \quad (23)$$

$$q = (k_2/k_1) (F_B/F_A) \quad (\text{selectivity parameter}) \quad (24)$$

$$B_T/A_T \quad (\text{stoichiometric parameter}).$$

In the cases discussed in this paper, the stoichiometric parameter is always put equal to unity.

If conversion or yield or a combination of the two is to be optimized for given values of the parameters, this is mathematically a variation problem in the function $f(z)$.

(ii) Calculations

The quantities conversion and yield can only be explicitly calculated for special cases, as e.g. the single mixer reactor, or a cross-stream reactor with a pre-set relation between the profiles of A and B . For the general case analogue computing can be applied to solve the differential equations.

Single-stage mixed reactor. In this case equations (15) and (16) simplify to :

$$\left. \begin{aligned} F_A(A_0 - A_e) &= (k_1 A_e B_e + k_2 A_e^2) L \\ F_B(B_0 - B_e) &= k_1 A_e B_e L, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

where L stands for the reactor volume. For stoichiometric feed the relation between yield and conversion is :

$$\alpha = \beta \frac{1 - \beta + q}{1 - \beta + \beta q}. \quad (26)$$

The dimensionless reactor size can be calculated from :

$$r = \frac{\beta}{(1 - \beta)(1 - \alpha)}. \quad (27)$$

Cross-stream reactor; $A = \text{constant}$. For the case that the concentration of A is made constant throughout the reactor, an explicit solution of the system (15)–(16) is possible.

The yield-conversion relation now becomes :

$$\alpha = \frac{\beta - q \log(1 - \beta)}{1 - q \log(1 - \beta)} \quad (28)$$

with a dimensionless reactor size of

$$r = -\frac{\log(1 - \beta)}{1 - \alpha} \quad (29)$$

and the feed distribution function

$$f(z) = k_1 [q(1 - \alpha)^2 + (1 - \alpha)e^{-r(1 - \alpha)\frac{z}{L}}]. \quad (30)$$

Cross-stream reactor; $B/A = \text{constant}$. In this case the yield-conversion function is identical to that of the single-mixer case,

$$\alpha = \beta \frac{1 - \beta + q}{1 - \beta + \beta q}. \quad (26)$$

The reactor size and the function $f(z)$ are :

$$r = \frac{\beta}{1 - \alpha} \quad (31)$$

$$f(z) = \frac{q}{(1 - \beta) \left(1 + q \frac{\beta}{1 - \beta} + r \frac{z}{L} \right)^2}. \quad (32)$$

General case. A variation problem is *per se* not suitable for an analogue computer. However, the function $f(z)$ can be replaced by a specific function containing adjustable parameters, so that it still retains the features of an arbitrary function. These parameters are then varied to optimize the solution.

$$f(z) = a + bz + cz^2. \quad (33)$$

Tube reactor. If the total feed of A is introduced at the reactor entry, the cross-stream reactor has become a tube reactor. The governing system of differential equations is still (15) and (16) with $f(z)$ put equal to zero. The ensuing second-degree differential equation cannot be solved explicitly but for numerical calculations analogue techniques can be used.

(iii) Results and discussion

For the cases of :

- (1) a single mixer reactor
- (2) a tube reactor
- (3) a co-current cross-stream reactor with the profile $A = \text{constant}$
- (4) a co-current cross-stream reactor with the ratio of the profiles $B/A = \text{constant}$

yields and conversions have been calculated for various values of the reactor volume parameter, r (23), and for three values of the selectivity parameter, q (24). For some selected conditions the solution has been optimized by analogue techniques. The results are shown in Fig. 5 where the yield has been plotted versus the reactor volume, and in Fig. 6, which shows the yield-conversion curves. The proper reactor arrangement is dependent on the desired yield level and on the intrinsic selectivity of the reactions, given by parameter q .

If one is interested in high yields of C in a single pass through the reactor, and not interested in

recovery of unreacted A , the following picture emerges :

In the high-yield region the higher-order undesirable side reaction has a marked influence and, therefore, the concentration of A has to be minimized. This is achieved most efficiently by the cross-stream reactor with $A = \text{constant}$.

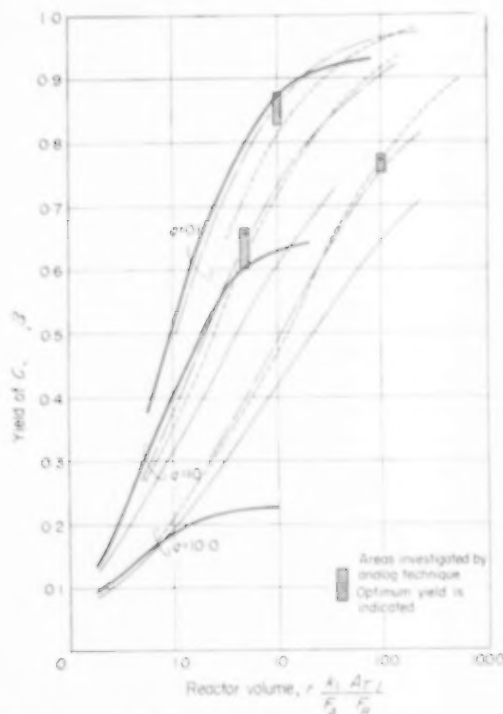


FIG. 5. Yields for various reactor arrangements
 $q = \text{selectivity parameter, equation (24)}$
 — Single-mixer reactor
 --- Tube reactor
 Cross-stream reactor, $A = \text{constant}$
 - · - · - Cross-stream reactor, $B/A = \text{constant}$

In the medium yield range the arrangement with the B/A profile constant becomes more advantageous, and it has been shown that an "in between" arrangement should give the highest yields in a given reactor volume. This optimized profile is flat in the first part of the reactor and slopes downwards towards the reactor exit.

The yield level at which the two types described above take over from each other, depends on the

selectivity parameter. However, the conversion level is fairly constant (96 to 98 per cent).

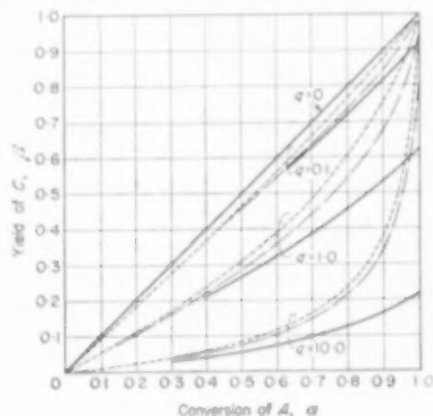


FIG. 6. Conversion - yield curves, $q = \text{selectivity parameter, equation (24)}$
 Cross-stream reactor, $A = \text{constant}$
 - · - · - Cross-stream reactor, $B/A = \text{constant}$, single-mixer reactor
 — Tube reactor.

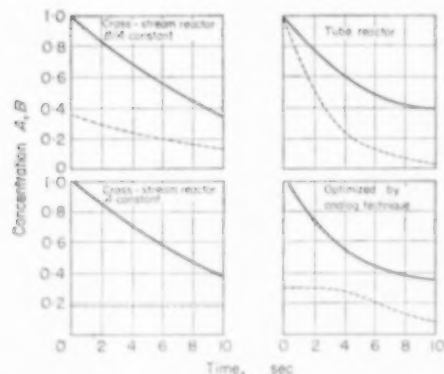


FIG. 7. Concentration profiles in the reactor, $r = 5$, $q = 1$.
 A — B

For a typical condition, viz. $r = 5$ and $q = 1$, the A -profile has been optimized by analogue techniques. Table 1 below compares yields and conversions for various reactor arrangements. The profiles are shown in Fig. 7.

Another point has been selected in a region where the flat A -profile is better, viz. $r = 100$, $q = 10$. There the optimized A -profile was practically identical to the solution with $A = \text{constant}$ (see Fig. 5).

Table 1

Stoichiometric feed $r = 5, q = 1$	Single-stage mixed reactor	Tube reactor	Co-current cross-stream reactor		
			$A = \text{Constant}$	$B/A = \text{Constant}$	Optimized A -profile
Yield, β	0.53	0.605	0.620	0.642	0.659
Conversion, α	0.78	0.97	0.808	0.872	0.918
Selectivity, $\frac{\beta}{\alpha - \beta}$	2.12	1.66	3.30	2.79	2.54

For still lower yields the optimum A -profiles tend to have a shorter flat part and a longer sloping one, till finally the profiles of the conventional tube reactor give the best yields in a given reactor volume.

In the region of high yields the point $r = 10, q = 0.1$ has been selected for further investigation. The optimum feed distribution function calls for more than 90 per cent of the A -feed to be introduced at the reactor entry (i.e. $A_0 = 0.9$) and the difference in yield compared to that of the true tube reactor ($A_0 = 1$) is marginal.

Under all conditions, the single mixer reactor is inferior to the other arrangements, as will be seen from Fig. 5.

If recovery of unreacted A is important, it appears mandatory to optimize the selectivity of the reaction.

The yield-conversion curves in Fig. 6 give a good picture of the selectivity situation. Higher yields at the same conversion mean better selectivity. It will be seen that the cross-stream reactor with $A = \text{constant}$ is invariably optimum. It will also be seen that no matter how unfavourable the intrinsic selectivity, q , high yields can invariably be obtained by the cross-stream technique, though very large reactor volumes may be required.

The counter-current cross-stream reactor has not yet been discussed. The case of $A = \text{constant}$ can always be achieved with either co-current or counter-current by proper selection of the feed function $f(z)$. It can easily be shown that for all other arrangements the selectivity in counter-current operation is inferior to that in the corresponding co-current case. However, in the very low yield range the counter-current system gives higher yields at the cost of selectivity.

The results discussed above can be summarized in two statements :

- at high conversion levels the yield is optimum if the selectivity is optimum; hence the cross-stream reactor with $A = \text{constant}$ gives the best results;
- at lower conversion levels the yield is more and more determined by the conversion, and less dependent on the selectivity. Since the tube reactor invariably gives the highest conversion, it will ultimately also give the highest yield. Evaluation of co- and counter-current operation in a tube reactor shows that the latter always gives higher conversion, which means, in cases where higher conversions give a higher yield, i.e. at low conversion, that counter-current operation is advantageous for yield as well.

NOTATION

- $\left. \begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \right\}$ = concentrations of reactants
 α = conversion
 β = yield
 F = cross-sectional area
 F_A, F_B = total flow rates of the phases
 $f(z)$ = feed distribution function of A
 k = reaction rate constant
 K = equilibrium constant
 L = reactor length (volume)
 p = pressure
 q = selectivity parameter
 r = reactor length (volume) parameter
 R = gas constant
 t = time
 τ = residence time
 V = volume of gas
 $x = (= pV)$
 z = length co-ordinate of reactor

T = subscript total feed
 σ = subscript initial value
 e = subscript exit value

A = subscript referring to reactant A
 B = subscript referring to reactant B

REFERENCES

- [1] BILOUS O. and AMUNDSON N. R. *Chem. Engng. Sci.* 1956 **5** 81, 115.
- [2] DENBIGH K. G. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 125.
- [3] HORN F. and KÜCHLER L. *Chem.-Ing.-Tech.* 1959 **31** 1.

DISCUSSION

Mr. ZWIETERING : 1. For the optimization of the conversion or the yield by optimum concentration profiles you propose a very effective method, viz. to introduce one of the reagents gradually as the reaction proceeds. In practice, however, in most cases one will presumably approximate the optimum profile by introducing the reagent *A* at, say, three different points. It would be interesting to investigate whether the yield that is attainable in this case would be appreciably different from the theoretical optimum that you have computed. The computations for this discrete case will not be very complicated.

Moreover, in the computations for such a discrete case it would be natural to consider the total feed of *A* as a variable, thus introducing the value of the stoichiometric parameter as an extra means of getting at the economic optimum. I wondered why you have arbitrarily taken the value of this parameter equal to one.

2. I have some difficulty in interpreting equation (15) and (16), the material balances for *A* and *B* in the cross-stream reactor. Assume that there is only one phase (and therefore cocurrent operation). Why, then, do you use the quantities F_A and F_B where one should expect to find in both equations the linear velocity of the total stream? Further, is this velocity not increased by the side streams entering the reactor?

On the other hand, when there are two phases, do you suppose that the reaction takes place in only one of them?

Dr. VOETTER : 1. The optimum profile can indeed be approached very well by introduction of reagent *A* at three or more different points. The computation will not be more complicated, but will not be simpler either, when using three injection points instead of a continuous function $f(z)$. The effect of variation of the stoichiometric parameter can be studied and calculated very easily, but was not in our case because we were not particularly interested in this aspect.

2. In equations (15) and (16) F_A and F_B were introduced with the idea of having to deal with a two-phase system, which gives the possibility of studying also countercurrent operation. In a single-phase system indeed the linear velocity of the stream enters the equations.

Equations (15) and (16) assume no volume change by change in concentration. In a two-phase system it can be assumed that the reaction takes place in one phase only, although this is not a necessary condition.

Ir. WESTERTEP : In the part of your article on pressure gradients you introduced the residence time τ . The actual residence time of a gaseous mixture of course is highly dependent on the pressure of the reacting system. As far as I can see τ is equivalent to the reciprocal mass feed rate. As this is not quite clear to me, please will you explain how you have defined τ in your formulae?

Dr. VAN DE VUSSE : τ is equivalent to a reciprocal volumetric feed rate; the definition is given at the bottom

of p. 2. Instead of the expression with τ the relation

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Q}{F} = \frac{Q_0 V}{F V_0}$$

can be used; τ must then be replaced by $\tau = \frac{V_0}{Q_0}$. Here Q = volumetric gas flow rate (m^3/s) at point z ; the index 0 refers to $z = 0$.

Written discussion by

Ir. WESTERTEP and Professor KRAMERS : Your conclusions and formulae for the optimum pressure profile are in principle correct. We think that the cause of the confusion about the significance of τ is that it is not generally understood that in a reacting system the change of a property of the system — for example, the concentration change per unit time or per unit bed length — is only the consequence of the presence of a chemical reaction with a rate r . Erroneously it is often thought that this change of a property of the system is the reaction rate itself. If we apply this to your problem, we start with the generally valid differential mass balances :

(a) For a batch reactor

$$m_{\text{tot}} \frac{d\xi}{d\tau} = rV, \text{ which is the same as } \rho \frac{d\xi}{d\tau} = r$$

(b) For a plug-flow reactor

$$\phi_m d\xi = r dV = r F dz$$

In these equations m_{tot} and V are the total mass enclosed in resp. the volume of the batch reactor, ϕ_m is the mass feed rate to the plug-flow reactor. ξ is defined as mass fraction converted or produced. r is defined as mass of a reagent consumed or product formed per unit of volume and per unit of time. ξ and r are both related to the same component. At the same time ξ and r are based on a reaction equation as for example $aA + bB + \dots \rightarrow pP + qQ + \dots$

As long as the reaction proceeds in the direction of the arrow, r and ξ are positive. For a reagent we can write $\xi = x'_0 - x'$, where for a batch reactor x'_0 is the mass fraction of the reagent at the time $t = 0$ and x' is the mass fraction at the time t ; for a plug-flow reactor x'_0 is the mass fraction at the reactor inlet $z = 0$ and x' is the mass fraction at the distance z from the inlet.

In your case $r_A = +k_1 p_A - k_2 p_B^2$, $x'_0 = 1$ and $x' = p_A/p_{\text{tot}}$. p is the concentration in a gas; thus, if P is the total pressure $p_A = M_A p_A / RT$ and $p_{\text{tot}} = MP/RT$. Thus $\xi = 1 - M_A p_A / MP$ and $d\xi_A = -d(M_A p_A / MP)$.

For the batch reactor ξ is $1 - x_A/x_0$, if we introduce a quantity x = the number of moles present in the closed system, and we find :

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\xi_A}{dt} &= -\frac{MP}{RT x_0} \frac{dx_A}{dt} = -\frac{x_0 M_A P}{(2x_0 - x_A) RT x_0} \frac{dx_A}{dt} \\ &= +k_1 P \frac{x_A}{2x_0 - x_A} - 4k_2 P^2 \frac{(x_0 - x_A)^2}{(2x_0 - x_A)^2} \end{aligned}$$

Discussion

For the *plug-flow reactor* we cannot speak of the number of moles present as we did for the closed system. Therefore we introduce y_A , the number of moles of A per mole of feed still present in the reacting mixture at the place z . We find :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_m d\xi_A}{F dz} &= - \frac{\phi_m}{F} \frac{d}{dz} \left(\frac{M_A P y_A (2 - y_A)}{(2 - y_A) P M_A} \right) = - \frac{\phi_m}{F} \frac{dy_A}{dz} \\ &= + k_1 P \frac{y_A}{2 - y_A} - 4 k_2 P^2 \frac{(1 - y_A)^2}{(2 - y_A)^2} \end{aligned}$$

The residence time τ of the reacting mixture in the isothermal plug-flow reactor is given by the expression :

$$\tau = \int_0^z \frac{\rho_{\text{tot}} F dz}{\phi_m} = \frac{M_A F}{RT \phi_m} \int_0^z \frac{P}{2 - y_A} dz$$

By these generally valid derivations we reach the following conclusions :

- In your equation (2) x is the number of moles present in the closed system.
- In your equations (3, 5, 8, 10) x_A/x_0 is the number of moles of A per mole of feed, still present in the reacting mixture at the distance z from the reactor inlet.
- In your equations (3, 5, 8, 10) x_0/τ is the mass feed rate ϕ_m .

DISCUSSION OF PAPERS DEALING WITH OPTIMIZATION

Dr. VAN HEERDEN: I should like to make some general remarks about the papers dealing with the optimization of reaction conditions. The general method is to assume the reaction kinetics to be known and the reaction conditions to be of some idealized type, such as ideal piston flow, ideal mixing, isothermal or adiabatic conditions, and then to set up the differential equations and boundary conditions and determine the mathematical condition which optimizes some property of the reaction system.

Firstly, something about the knowledge of reaction kinetics: everybody who has dealt with the problem of the determination by experiment of reaction kinetics knows how difficult these experiments are and how large a number of experiments are necessary to get a reasonable amount of information in the concentration, pressure and temperature region of interest. Moreover, the translation of these laboratory data to the conditions of large-scale reactors is, in almost any case, difficult and unreliable. This is especially the case when physical resistances are involved. Thus any assumption about idealized reaction conditions like piston flow, ideal mixing, or more involved assumptions about the amount of backmixing or by-passing is very delicate, not to mention the very great importance of the assumptions about the temperature regime, keeping in mind that temperature is such an important variable in reaction kinetics.

But not only in cases where physical resistances are involved one must be very careful. I should like to remind you of the important and very often erratic influence of impurities on the reaction rate especially when applying solid catalysts. Of course one can include the impurities in the laboratory experiments, which, however, increases the experimental effort enormously. Moreover, the impurity level in large-scale reaction systems is very often difficult to control or even to determine.

Summarizing these points, I challenge anybody to mention one industrial process for which reaction kinetics and conditions are so well known that pretentious calculations are justified.

Another important point is that in the examples given in the different papers the process is optimized only with respect to one parameter, e.g. reactor volume or yield. The relative value of this procedure is clear especially in the example in Dr. v.d. Vusse's paper, where the reactor volume is minimized by introducing an optimal pressure profile. Of course the author, too, realizes himself that it is not a sound proposal to have the pressure varied ten- or hundred-fold inside the reaction system in order to gain a factor two in reactor volume and that one has to include pressure in the optimization procedure. In principle one has to include the whole set of all parameters which determine to an appreciable extent the economy of the system and one realizes oneself that with electronic computers available, calculations of almost unrestricted complexity can be carried

out in a staggering short time. However, if one is going to try that for a given example, one will only realize the more the fundamental lack of basic data, necessary for making these computations.

In general I believe that in practice the complexity of the approach to the problems involved should be in accordance with the level of information, which is generally discouragingly low. A nice example in this respect is Prof. Denbigh's approach of the cyclonite process, where by a simple graphical method the yield is significantly improved by replacing one mixed stage by two mixed stages of well chosen dimensions. It should be remarked, however, that Prof. Denbigh's example is an exceptionally grateful one because only one parameter, the nitric acid strength, seems to determine the yield and the reaction rate, being very rapid, can be kept out of consideration. Any attempt to generalize the method meets with great difficulties and his statement that one has only to determine the diagram which gives the relation between the instantaneous yield and the extent of reaction is a real understatement.

Concluding I believe that this lack of basic data necessary for an exact precalculation of chemical reactors will be chronic and, also in future, will be the main difficulty with which the chemical engineer who builds chemical plants will be faced. This belief is based on the rapidity with which new processes are realized in chemical industry and on the other hand the very large experimental effort it takes to gather a reasonable amount of information about the reaction kinetics of only one of these processes. In other words, I believe that development on semi-technical or pilot-plant scale will nearly always be necessary, a scale on which the possibilities of variation of reaction conditions and reactor construction is only very limited. And as soon as the scaling-up to industrial scale is done by feeding a set of complicated differential equations into an electronic computer, there is a good chance that one is setting up a smoke screen to cover a lack of knowledge.

Mister Chairman, that is what I would like to say firstly to signalize a kind of snobism, which is developing in the appreciation of the possibilities of modern computers for the design of chemical processes and secondly, well, just to flutter the doves.

Professor WICKE: Die kritischen Bemerkungen von Herrn van Heerden sind durchaus berechtigt, soweit er davor warnt, die vorangehend entwickelten mathematischen Methoden zu überschätzen. Keineswegs werden diese Methoden — dem stimmt sicher jeder der Vortragenden zu — die experimentelle Forschung und die technische Entwicklungsarbeit in ihrer grundlegenden Bedeutung beeinträchtigen können. Schon allein deswegen nicht, weil die mathematische Behandlung, wie Herr VAN HEERDEN mit Recht betont, auf die experimentelle Forschung unmittelbar angewiesen ist und ohne genügend vielseitige und zuverlässige Messdaten in der Luft hängt. Insbesondere wird die Übertragung eines

Prozesses aus dem Labor in den Produktionsmasstab nur in ganz seltenen einfachen Fällen unmittelbar auf Grund der theoretisch-mathematischen Behandlung möglich sein.

Andererseits sollte der Wert einer solchen Behandlung nicht zu gering geschätzt werden. Gewiss muss das tatsächliche Geschehen oft in einschneidender Weise modellmässig vereinfacht werden, um die Berechnungen durchführen zu können. So erfordert z.B. die nachträgliche Berücksichtigung des einen oder anderen Einflusses häufig eine weitgehende Änderung des mathematischen Ansatzes und Formalismus. Auch bedingt die Inangriffnahme immer allgemeinerer Fragestellungen, die nicht mehr an spezielle stoffliche Systeme gebunden sind, dass die mathematische Behandlung an Anschaulichkeit verliert. Die Aussagen der erzielten Ergebnisse nehmen dementsprechend ebenfalls mehr allgemeineren Charakter an und sind weniger konkret. Jedenfalls aber

drängen sich auf dem Gebiet der Selektivität und der optimalen Reaktionsbedingungen so vielfältige und schwierige Probleme auf, dass jede Methode verfolgt und gefördert werden sollte, die auch nur einen teilweisen Erfolg zu bringen verspricht. Z.B. ist die Entwicklung der theoretisch-mathematischen Methoden schon allein dadurch gerechtfertigt, dass sie für durchzuführende Versuche häufig Hinweise auf besonders aussichtsreiche (oder aussichtslose) Arbeitsrichtungen geben kann und dadurch den experimentellen Aufwand zur Lösung von Problemen einschränkt.

Sowohl der theoretisch-mathematischen Behandlung als auch der experimentellen Forschung und der technischen Entwicklungsarbeit kommt jeweils im Rahmen ihrer Grenzen und Möglichkeiten besondere Bedeutung zu. Es ist die gegenseitige Ergänzung und Unterstützung dieser drei Bereiche, welche den Fortschritt der chemischen Reaktionstechnik am wirksamsten fördert.

SESSION D
REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN
GAS AND LIQUID (I)

Chairman : Prof. I. SORGATO

Secretary : Ir. K. R. WESTERTEP

VOL.
14
1961

D1. The dynamics of nitrous gas absorption

S. P. S. ANDREW and D. HANSON

Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham

Abstract—The dynamics of the absorption of nitrous gases into water is explained as the result of a number of separate reaction mechanisms. The relative importance of these mechanisms is primarily dependent on the gas composition. Rate equations computed from basic diffusional kinetic and equilibrium constants are in good agreement with the measured absorption efficiency of a sieve plate over a wide range of gas strengths.

Résumé—La dynamique de l'absorption de gaz nitreux dans de l'eau est expliquée comme la résultat d'un nombre de mécanismes de réaction séparés. L'importance relative de ces mécanismes dépend en premier lieu de la composition du gaz. Les équations de vitesse calculées à partir de données élémentaires relatives à des constantes de diffusion et des constantes d'équilibre sont en bonne concordance avec l'effet d'absorption mesuré d'un plateau en forme de tamis et cela sur un grand trajet de concentrations de gaz.

Zusammenfassung—Die Dynamik der Absorption nitroser Gase in Wasser wird als das Resultat einer Anzahl einzelner Reaktionsmechanismen gedeutet. Die relative Bedeutung dieser Mechanismen wird zunächst durch die Zusammensetzung des Gases bedingt. Geschwindigkeitsgleichungen, die in Hand von elementaren diffusionskinetischen und Gleichgewichtskonstanten aufgestellt wurden, entsprachen durchaus dem gemessenen Absorptionswirkungsgrad eines Siebbodens über einen grossen Bereich von Gaskonzentrationen.

INTRODUCTION

IN RECENT investigations [4, 10, 3, 9] of the absorption of relatively strong NO_2 into water there is a large measure of agreement as to the influence of gas composition on the absorption rate. In the most recent work, DEKKER, SNOECK and KRAMERS [4] conclude that the rate controlling mechanism is the diffusion across the gas film of NO_2 and N_2O_4 followed by solution of the N_2O_4 in the water accompanied by its rapid hydrolysis to $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. Furthermore, values are obtained for the product of the N_2O_4 solubility H_1 and the square root of the hydrolysis rate constant times the diffusion constant, $\sqrt{(rD_1)}$. Recent work by KRAMERS [5] confirms these measurements.

CAUDLE [3], however, showed that at low NO_2 concentrations a marked enhancement of its absorption rate occurred in the presence of NO. Although at high NO_2 concentrations the N_2O_4 solution plus hydrolysis mechanism is the most

important absorption mechanism, at low gas concentrations in the presence of NO other mechanisms must, therefore, be of equal, if not greater, importance.

In this paper, rate equations are developed from theoretical considerations for those absorption mechanisms likely to be of importance at gas strengths found in commercial absorbers, and these equations are used to compute the performance of a laboratory sieve plate. The necessary kinetic and equilibrium constants are principally derived from the literature, although a few of these constants together with the contacting ability of the sieve plate were measured in connexion with the present work. A comparison of the predicted plate performances with an extensive series of measured values confirms the validity of this approach and shows that only a combination of several absorption mechanisms acting in parallel is capable of explaining the dynamics of nitrous gas absorption over a wide range of gas strengths.

THE KINETICS OF N_2O_4 HYDROLYSIS*The decomposition of aqueous HNO_2*

The N_2O_4 hydrolysis kinetics can be obtained by measuring the rate of the homogeneous liquid phase decomposition of aqueous HNO_2 solutions. The overall reaction is



Measurements of the kinetics were made by ABEL *et al.* [2] and confirmatory measurements were also made in connexion with the present work. The rate equation is as follows

$$d/dt (HNO_2) = A (HNO_2)^4 (NO)^2 \quad (1)^*$$

This rate equation suggests that the liquid phase equilibrium $4HNO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2NO + N_2O_4$ is maintained at all points in the liquid, and that the rate of the N_2O_4 hydrolysis reaction, $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$, is kinetically limiting the decomposition process, and is given by

$$d/dt (HNO_2) = r(N_2O_4) = rH_1 K_1 [NO_2]^2 \quad (2)$$

where H_1 is the solubility of N_2O_4 and K_1 is the gas phase equilibrium constant defined by $K_1 = [N_2O_4] / [NO_2]^2$. Rearranging equation (2)

$$d/dt (HNO_2) = rH_1 H_2^2 K_1 \{ [NO_2]^2 [NO]^2 / (HNO_2)^4 \} \quad (3)$$

where H_2 is the solubility of NO. Equation (3) is the same as the experimentally measured rate equation, provided

$$A = rH_1 K_1 H_2^2 [NO_2]^2 [NO]^2 (HNO_2)^4.$$

The N_2O_4 solubility and kinetic constant

At 25 °C and zero ionic strength, ABEL [2] gives $A/H_2^2 = 0.43$ in equation (1). From measurements of the gas phase equilibrium between NO_2 and N_2O_4 , summarized by CAUDLE [3], at 25 °C K_1 equals 1.716×10^5 . Thermodynamic data enable the equilibrium constant $[NO_2] [NO] / (HNO_2)^2$ to be obtained at 25 °C. LATIMER [7] computes a value of ΔG° for aqueous (HNO_2) of $-13,020$ cal. Taking ΔG° for gaseous NO, NO_2 and liquid H_2O as 20720, 12390 and -56690 respectively [9],

gives ΔG° for the reaction as -2460 cal at 25 °C. Hence $[NO_2] [NO] / (HNO_2)^2 = 2.6 \times 10^{-8}$.

A rough confirmation of this value has been obtained from measurements of the steady state HNO_2 concentration in liquor being recirculated over a plate absorber through which was bubbled a gas mixture containing known concentrations of NO and NO_2 , the gas being saturated with water vapour. The apparatus is sketched in Fig. 1.

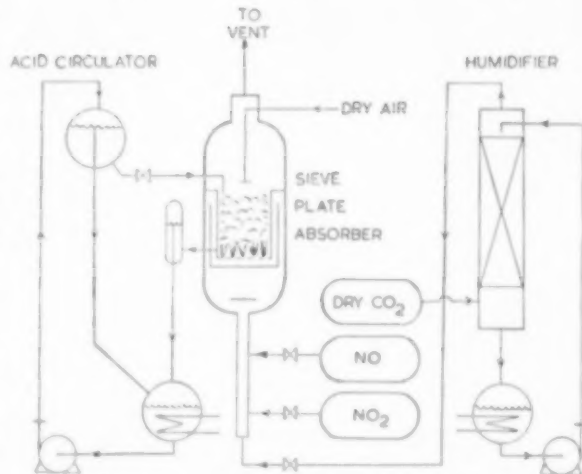


FIG. 1. Arrangement of experimental absorber.

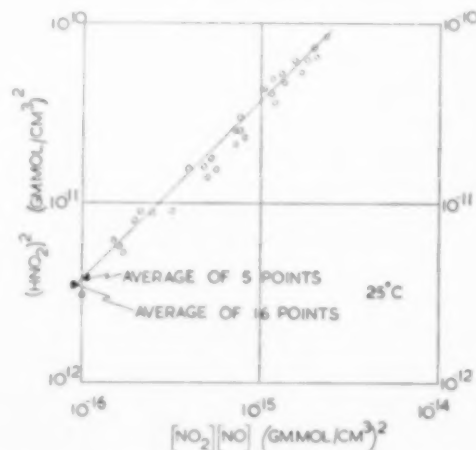


FIG. 2. A comparison of measured with predicted heterogeneous equilibrium constant.

The results of these measurements are plotted in Fig. 2, from which it will be seen that this straight line representing the heterogeneous equilibrium

*Curved brackets are used to denote liquid phase concentrations and square brackets to denote gas phase concentrations.

constant of 2.6×10^{-6} gives good agreement with the measured points.

Substituting the above values for A , K_1 and the heterogeneous equilibrium constant in equation (3):

$$rH_1 = 3,700 \text{ sec}^{-1} \quad (4)$$

From the measurements of BLIND and KRAMERS [5], $H_1 \sqrt{(rD_1)} = 2.0 \text{ cm/sec}$, and taking D_1 for N_2O_4 in water at 25°C to be $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$:

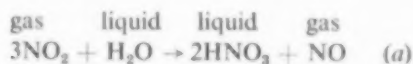
$$r^{1/2} H_1 = 535 \text{ sec}^{1/2} \quad (5)$$

From equations (4) and (5): $r = 48 \text{ sec}^{-1}$ and $H_1 = 77$. It is theoretically possible to obtain the values of r purely from the results of absorption studies. As the velocity constant is high this is not easy in practice, because very short periods of contact (circa 0.01 sec) must be employed in the experimental absorber. Using a jet absorber, BLIND and KRAMERS [5] obtain $r \approx 300 \text{ sec}^{-1}$ at 25°C , six times the value obtained above.

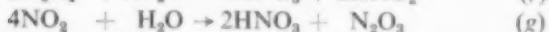
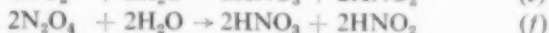
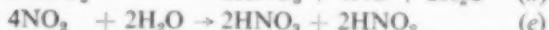
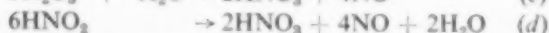
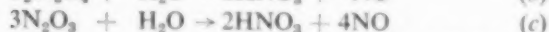
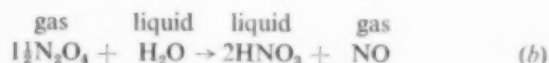
POSSIBLE ABSORPTION MECHANISMS

The overall reaction

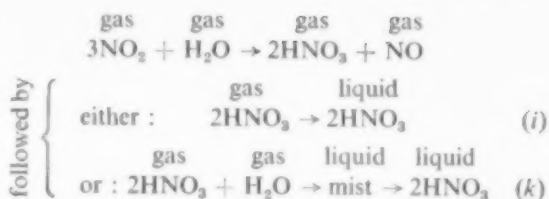
The overall steady state reaction occurring during nitrous gas absorption in a commercial nitric acid tower can be written as



It can equally be written in any of the following ways, which each represent possible absorption mechanisms



In addition there is the possibility of the gas phase formation of HNO_3 followed by its subsequent absorption into the liquid either as a vapour or by the scrubbing out of an acid mist. This gives two mechanisms



The transporting species

The eight mechanisms (a) to (h) have the common feature that they all produce 2HNO_3 and also that there are two types of overall transfer process occurring in all cases. These are firstly, transfer processes carrying higher oxide into the liquid phase either as NO_2 , N_2O_4 , HNO_2 or N_2O_3 , and secondly, transfer processes carrying lower oxide out of the liquid phase either as NO , N_2O_3 or HNO_2 . The total transfer of higher oxide into the liquid phase is three times the total transfer of lower oxide out of the liquid phase.

As the diffusion coefficients of the various molecular species differ by only a small extent, the relative ability of each species to effect transfer of higher or lower oxide is roughly proportional to the relative concentration of that species. Gas phase equilibrium constants are available for all the molecular species [3]. The solubilities of NO and HNO_2 [1] are known and together with the

Table 1. Equilibrium concentrations in gas and liquid phases (all concentrations expressed in $\text{g mole/cm}^3 \times 10^{-6}$)

	Strong gas		Weak gas	
	Gas phase	Liquid phase	Gas phase	Liquid phase
NO_2	3.9	3.9	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
N_2O_4	2.6	195	1.7×10^{-6}	1.3×10^{-3}
N_2O_3	0.3	1100	0.9×10^{-6}	3.5×10^{-3}
HNO_2	1.3	1100	2.3×10^{-3}	2.0
NO	9.0	0.45	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-4}

previously calculated solubility of N_2O_4 and the solubilities of N_2O_3 and NO_2 obtained by indirect methods, a rough estimate of the equilibrium composition of the gas and liquid phases can be made. Table 1 has been drawn up giving equi-

brium concentrations for a weak and a strong nitrous gas.

Table 1 shows that in gas phase at both gas strengths, NO is the most important transporting species for lower oxide and NO₂ for higher oxide. At the high gas concentration N₂O₄ is of equal importance to the NO₂. In the liquid phase at both gas strengths, there is a high relative concentration of HNO₂ which can act either as a trans-

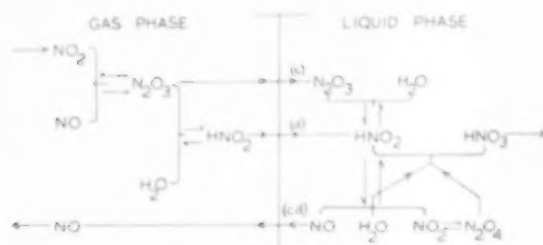


FIG. 3. Absorption mechanisms (c) and (d).

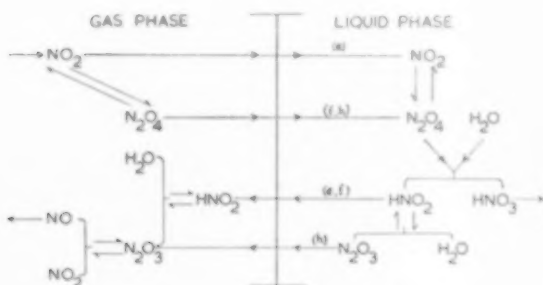


FIG. 4. Absorption mechanisms (e), (f) and (h).

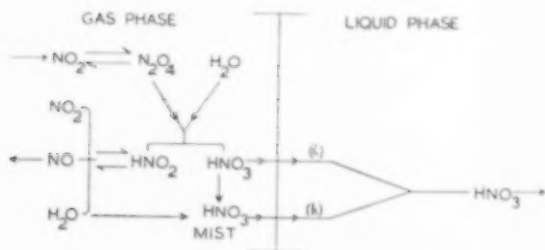


FIG. 5. Absorption mechanisms (i) and (k).

porter of higher or lower oxide, as can N₂O₃ which is significant only at high concentrations. Higher oxide is specifically transported by the N₂O₄ molecule at high concentrations and by the NO₂ molecule at low concentrations.

At high gas concentrations absorption mechanisms (f) and (h) are favoured, being the only mechanisms which simultaneously give high rates of higher oxide and lower oxide transporting species flowing in opposite directions. At low gas concentrations, mechanisms (d) and (e) are favoured. Mechanisms (a), (b) and (g) are never favoured. Because of the rapid attainment of equilibrium between N₂O₃ and HNO₂ [3], mechanisms (f) and (h) may be combined into a single mechanism in which lower oxide is transported as 2HNO₂ + N₂O₃. Mechanisms (c) and (d) can be combined in a similar manner. The detailed transfer and reaction sequences associated with this mechanism are shown diagrammatically in Fig. 3, and those associated with mechanisms (e) and (f + h) are shown in Fig. 4.

Mechanisms (i) and (k) depend on the existence of a gas phase HNO₃-forming reaction assumed to be similar to that occurring in the liquid phase. The transfer and reaction sequences for these mechanisms are sketched in Fig. 5.

RATE EQUATIONS

Plate efficiency

In following sections, rate equations will be developed for the five important absorption mechanisms (c + d), (e), (f + h), (i) and (k) supposing that the absorption unit is a plate tower. It is convenient to define a plate efficiency η , such that for absorption into water, the efficiency is given by the ratio of higher oxide absorbed on the plate divided by higher oxide entering the plate. The total higher oxide concentration is for convenience called the "chemical NO₂" and its concentration is defined by

$$[\text{NO}_2]^* = [\text{NO}_2] + 2[\text{N}_2\text{O}_4] + [\text{N}_2\text{O}_3] + \frac{1}{2}[\text{HNO}_2]$$

Hence

$$\eta = \frac{([\text{NO}_2]^* \text{ absorbed})}{([\text{NO}_2]^* \text{ entering})} \quad (6)$$

Absorption mechanism (f + h)

Referring to Fig. 4, this absorption mechanism involves the transfer of higher oxide by diffusion across the gas film (primarily as NO₂ and N₂O₄) followed by its diffusion into the liquid as N₂O₄ with subsequent hydrolysis to form HNO₃ plus

either HNO_2 or N_2O_3 , which then diffuse out of the liquid. A comparison of the relative concentrations of the transporting species shows that the inward flow of higher oxide is the rate limiting step. For transfer of higher oxide across the gas film

$$Q_{fh} = k_g ([\text{NO}_2]_g^* - [\text{NO}_2]_i^*) \quad (7)$$

where $\begin{cases} Q_{fh} \text{ is the transfer rate of chemical } \text{NO}_2 \\ \text{due to this mechanism.} \\ k_g \text{ is the local value of the gas film} \\ \text{transfer coefficient.} \\ \text{subscripts } g \text{ and } i \text{ refer to the bulk gas} \\ \text{and interface concentrations respectively.} \end{cases}$

At the interface the solubility relation for N_2O_4 is

$$(\text{N}_2\text{O}_4)_i = H_1 [\text{N}_2\text{O}_4]_i \quad (8)$$

For transfer and reaction in the liquid film

$$Q_{fh} = \frac{3}{2} (\text{N}_2\text{O}_4)_i \sum \{k_{li}, (rD_1)^{1/2}\} \quad (9)$$

The summation sign represents the combination of simple diffusional transfer without reaction k_{li} together with a first order fast reaction $(rD_1)^{1/2}$. A method of effecting this combination is given by VAN KREVELEN [6]. Solving for Q_{fh} from equations (7), (8) and (9) gives:

$$Q_{fh} = Bk_g \left[\frac{\{k_g + 4K_1(B + 2k_g)([\text{NO}_2]_g^*)^{1/2} - k_g^{1/2}\}^2}{2K_1^{1/2}(B + 2k_g)} \right] \quad (10)$$

where $B = H_1 \sum \{k_{li}, (rD_1)^{1/2}\}$.

If the gas/liquid interfacial area on the absorption plate is a per unit floor area of plate, and if the specific volume flow rate of gas is G , then the plate efficiency due to the $(f+h)$ mechanism is given by

$$\ln(1 - \eta_{fh}) = - Q_{fh} a / G [\text{NO}_2]_g^* \quad (11)$$

Absorption mechanism (e)

With this mechanism, higher oxide is transported by diffusion as NO_2 across the gas and liquid films. Lower oxide is evolved as HNO_2 . Because of the low solubility of NO_2 its diffusion across the liquid film controls the over-all rate. The rate equation is as follows

$$Q_e = \frac{3}{4} k_{l2} H_2 [\text{NO}_2]_g \quad (12)$$

where H_2 is the solubility of NO_2 . The expression for the plate efficiency due to this mechanism is

$$\ln(1 - \eta_e) = - Q_e a / G [\text{NO}_2]_g^* \quad (13)$$

Absorption mechanism (c + d)

Referring to Fig. 3, higher oxide is transported into the liquid phase by diffusion as an equilibrium mixture of HNO_2 and N_2O_3 . The HNO_2 decomposes in the liquid phase to give HNO_3 and NO which diffuses out of the liquid phase, acting as the carrier of lower oxide. The rate of this mechanism is jointly limited by the kinetics of the homogeneous HNO_2 decomposition process and by the rate of diffusion of NO out of the liquid phase.

The rate of the homogeneous HNO_2 decomposition process is

$$Q_{cd} = 3rV(\text{N}_2\text{O}_4)_l/2a \quad (14)$$

where V is the liquor hold-up per unit floor area of plate. The rate of the NO diffusion process is

$$Q_{cd} = \frac{3}{4} k_{l3} [(\text{NO})_l - (\text{NO})_i] \quad (15)$$

The assumption of equilibrium between the gas phase NO and NO_2 and the liquid phase HNO_2 and also between the liquid phase HNO_2 and NO and the liquid phase N_2O_4 leads to

$$(\text{N}_2\text{O}_4)_l = H_1 H_3^2 K_1 [\text{NO}]_g^2 [\text{NO}_2]_g^2 / (\text{NO})_l^2 \quad (16)$$

where H_3 is the solubility of NO .

Solving equations (14), (15) and (16), ignoring $(\text{NO})_i$ in comparison with $(\text{NO})_l$ in (15) gives

$$Q_{cd} = \frac{3}{4} k_{l3}^{2/3} (V/a)^{1/3} (2rH_1H_3^2K_1)^{1/3} [\text{NO}_2]_g^{2/3} [\text{NO}]_g^{2/3} \quad (17)$$

The expression for the plate efficiency due to this mechanism is

$$\ln(1 - \eta_{cd}) = Q_{cd} a / G [\text{NO}_2]_g^* \quad (18)$$

Absorption mechanism (i) and (k)

Referring to Fig. 5, the initial step in both these absorption mechanisms is the gas phase reaction between N_2O_4 and water vapour to form $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. This reaction proceeds at a kinetically determined rate but is halted, in the absence of a liquid phase, by the gas phase HNO_3 formation equilibrium. A liquid phase, however, is capable

of being formed as a mist by the condensation of HNO_3 with water vapour. The condensation of acid mist ceases when the available water vapour is exhausted both through forming HNO_3 and by condensation.

Measurements, described later, show that the gas phase HNO_3 reaction is slow and occurs almost entirely during the time that the gas is passing from one plate to the next in the absorption tower. An upper limit can be set to the effects of mechanisms (i) and (k) by assuming that when the gas passes through a plate, all the gas phase HNO_3 , both vapour and mist, is scrubbed from the gas, which is then re-saturated with water vapour. On the above assumptions the upper limit to HNO_3 formation as vapour is given by the gas phase equilibrium

$$[\text{HNO}_3]_e = K_2 [\text{NO}_2]_g^{1/2} [\text{H}_2\text{O}]_g^{1/2} / [\text{NO}]_g^{1/2} \quad (19)$$

From vapour pressure data for aqueous HNO_3 it can be shown that the upper limit of the acid mist concentration is given, at 25 °C, by the expression:

$$[\text{HNO}_3]_m = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_0 (1.58 - 0.040 \ln [\text{NO}]_g / [\text{NO}_2]_g^2)}{(0.110 \ln [\text{NO}]_g / [\text{NO}_2]_g^2 - 1.14)} \quad (20)$$

where $[\text{H}_2\text{O}]_0$ is the water vapour concentration in the gas immediately after passing through the plate. A third equation gives the initial ratio of increase in the gas phase HNO_3 concentration, Z . It is

$$d/dt [\text{HNO}_3] = Z = R [\text{H}_2\text{O}]_0 [\text{N}_2\text{O}_4]_g \quad (21)$$

where R is the second order gas phase kinetic constant.

Equations (19), (20) and (21) may be combined in the following manner to give an approximate value for the total HNO_3 both as mist and as

vapour formed in a residence time T

$$[\text{HNO}_3]_t = \frac{ZT([\text{HNO}_3]_m + [\text{HNO}_3]_0)}{(ZT + [\text{HNO}_3]_m + [\text{HNO}_3]_0)} \quad (22)$$

The expression for the contribution to the plate efficiency due to the (i) and (k) mechanisms is

$$\eta_{ik} = 3 [\text{HNO}_3]_t / 2 [\text{NO}_2]_g^* \quad (23)$$

EXPERIMENTAL VERIFICATION

Physical and transfer constants

To use the plate efficiency prediction equations it is necessary to have numerical values for the appropriate equilibrium, kinetic and transfer constants. The transfer constants, a , k_l and k_g must be obtained for the particular design of plate and for the gas rate, G , being considered. The product $k_g a$ can be measured by ammonia absorption from an air stream into dilute acid; $k_l a$ can be measured by CO_2 absorption into water and the interfacial area, a can be obtained from the results of absorbing very dilute CO_2 from an air/ CO_2 mixture into weak NaOH solutions (a process in which k_l is known). Assuming that k_g and k_l are proportional to the square roots of the appropriate diffusion coefficients, the transfer coefficients for NO and for NO_2 and N_2O_4 (in the absence of chemical reaction) can be computed from those measured for NH_3 and CO_2 . The transfer constants listed in Table 2 were measured on a small laboratory sieve plate.

The uncertainty in r , and hence H_1 , results in an uncertainty in B in equation (10) and in $(rH_1)^{1/3}$ in equation (17). Using VAN KREVELEN's curves for effecting the summation in B , the change in r from 50 to 300 makes only a 15 per cent change in B and 30 per cent change in $(rH_1)^{1/3}$. Both changes are so small as to be undetectable when comparing predicted and measured plate performances.

Table 2. Equilibrium, kinetic and transfer constants at 25 °C

$k_g a = 39 \text{ cm}^3/\text{sec cm}^2$ for NH_3	$a = 11 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$
$k_l a = 0.28 \text{ cm}^3/\text{sec cm}^2$ for CO_2	$V = 4.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$
$H_2 = 1.0$ $K_1 = 1.716 \times 10^{-6}$	$R \approx 4 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g mole sec}$
$H_3 = 0.046$ $K_2 = 16.0$	$rH_1 = 535 \text{ sec}^{-1}$
	$r = 50 \text{ sec}^{-1}$ (Present work)
	$r = 300 \text{ sec}^{-1}$ (KRAMERS)

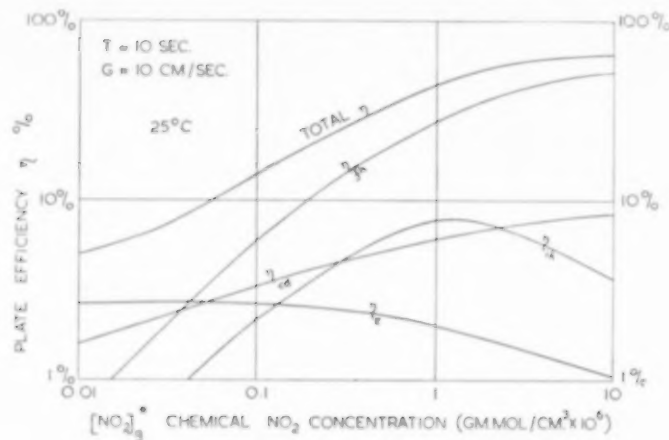


FIG. 6. Predicted component and total plate efficiencies.

Predicted plate efficiencies

Using the above constants, the component plate efficiencies have been calculated for the laboratory plate over a wide range of chemical NO_2 concentrations and with a constant higher oxide lower oxide ratio of 1.0. The values obtained are plotted in Fig. 6, the total plate efficiency being the sum of the four components η_{f+h} , η_e , η_{cd} and η_{ik} .

From Fig. 6 it can be seen that at high gas concentrations the $(f+h)$ mechanism determines the overall absorption process. At low gas concentrations, mechanisms (e) and $(c+d)$ are the important processes. If the NO proportion in the gas had been greater, η_{cd} would also have been

greater. This increase in importance of mechanism $(c+d)$ relative to mechanism (e) with increasing proportion of NO is the effect noticed by CAUDLE [3] and is also demonstrated in the experimental measurements described in the next section. The gas phase mechanisms $(i+k)$ are not important at any gas concentrations as they are kinetically limited at low concentrations and limited by exhaustion of the available water vapour at high concentrations.

Measured plate efficiencies

An extensive series of measurements of the overall plate efficiency were made using the

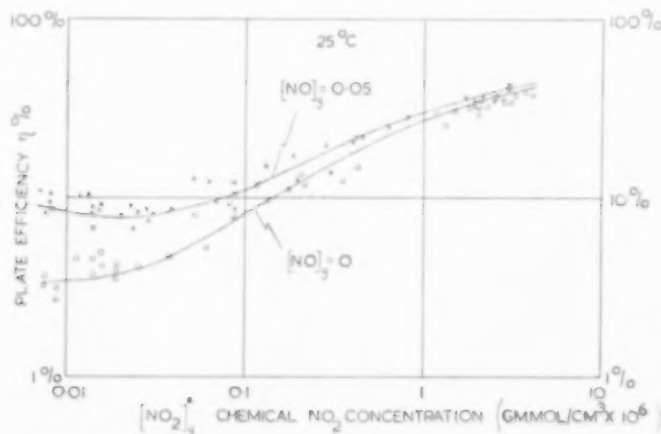


FIG. 7. A comparison of measured with predicted plate efficiencies.

apparatus sketched in Fig. 1. Under steady-state running conditions, the HNO_2 content of the circulating liquor remains constant and the HNO_3 content increases at a constant rate from which the overall plate efficiency can be calculated.

Measured plate efficiencies are plotted in Fig. 7 as a function of chemical NO_2 concentration in the feed gas, with and without the addition of NO . In all the experiments of Fig. 7, the gas residence time after mixing and before entering the plate was only about 3 seconds, though some experiments, not reported here, were performed with from 3 to 21 seconds residence time under conditions favourable to the formation of gas phase HNO_3 . The kinetic constant, R , for the gas phase reaction was calculated from the influence of residence time on the plate efficiency.

At the lowest gas concentrations in the absence of NO , the plate efficiency approaches a constant value of about 3.2 per cent. This value was used to calculate the solubility of NO_2 in water, H_2 , as mechanism (c) is the controlling process under these conditions.

Also shown on Fig. 7 are two theoretical curves for the overall plate efficiency computed by the methods described above for the conditions of 0.0 and 0.05×10^{-6} g mole/cm³ NO . Agreement is remarkably good between these and the measured values.

CONCLUSIONS

The theoretical rate equations have been derived for the important mechanisms leading to the absorption of nitrous gases into water on a sieve plate. Numerical agreement between the measured performance of a sieve plate, operating at 25 °C, and the performance calculated from the theoretical rate equations is good.

At high gas concentrations, $[\text{NO}_2]^* > 5.0 \times 10^{-7}$ g mole/cm³, the predominant absorption mechanism is the solution of N_2O_4 in the liquid accompanied by its rapid hydrolysis to $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. This mechanism has been noted by previous workers [4, 10] employing laminar flow absorption units.

At low gas concentrations, $[\text{NO}_2]^* < 0.5 \times 10^{-7}$ g mole/cm³, the predominant absorption mechanism is dependent on the $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ ratio in the gas phase. When $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] < 0.5$, the predominant mechanism is the liquid film limited solution of NO_2 . When $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] > 5$ the predominant mechanism is the absorption of HNO_2 followed by its homogeneous liquid phase decomposition. Neither of these mechanisms have been described previously.

At all intermediate concentrations, more than one absorption mechanism is of importance in determining the total absorption rate of NO_2 into water.

NOTATION

A	= rate constant defined by equation (1)	$\text{cm}^3 \text{ g mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
a	= interfacial area/unit plate floor area	
B	= rate constant defined by equation (10)	cm sec^{-1}
D_n	= liquid phase diffusion coefficient of component n	$\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
G	= gas flow rate/unit plate floor area	cm sec^{-1}
H_n	= solubility constant for gas n	
K_1	= equilibrium constant defined by equation (2)	$\text{cm}^3 \text{ g mole}^{-1}$
K_2	= equilibrium constant defined by equation (19)	$\text{cm}^{3/2} \text{ g mole}^{-1}$
k_g	= gas film transfer coefficient for $(\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4)$	cm sec^{-1}
k_{ln}	= liquid film transfer coefficient for species n	cm sec^{-1}
Q_x	= transfer rate of chemical NO_2 due to mechanism x	$\text{g mole cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
R	= kinetic constant defined by equation (21)	$\text{cm}^3 \text{ g mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
r	= kinetic constant for the hydrolysis of N_2O_4	sec^{-1}
T	= gas residence time between plates	sec
V	= plate hold-up per unit floor area	cm
Z	= reaction rate defined by equation (2)	$\text{g mole cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$
η_x	= plate efficiency due to mechanism x	
$[]$	= concentrations in the gas phase	g mole cm^{-3}
$[\text{NO}_2]^*$	= the chemical NO_2 in the gas phase	g mole cm^{-3}
$()$	= concentrations in the liquid phase	g mole cm^{-3}

Subscripts

g	= concentrations in the bulk gas
i	= concentrations at the interface
l	= concentration in the bulk liquid
1	= N_2O_4
2	= NO_2
3	= NO

REFERENCES

- [1] ABEL E. and NEUSSER E. *Monatsh. Chem.* 1929 **54** 855.
- [2] ABEL E., SCHMID H. and BABAD S. *Z. phys. Chem.* 1928 **136** 430.
- [3] CAUDLE P. G., Ph.D. Thesis, University of Cambridge 1951.
- [4] DEKKER W. A., SNOECK E. and KRAMERS H. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **11** 61.
- [5] KRAMERS H. Private communication. 1959.
- [6] VAN KREVELEN D. W. and HOFTYZER P. J. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 41.
- [7] LATIMER W. M. *Oxidation States of the Elements*. Prentice-Hall, New York 1938.
- [8] PETERS M. S., ROSS C. P. and ANDERSON L. B. Technical Report of the University of Illinois, 1953.
- [9] *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. U.S. National Bureau of Standards 1952.
- [10] WENDEL M. M. and PIGFORD R. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 249.

DISCUSSION

Mr. KING: *Plate efficiency.* A new definition of plate efficiency for the problem in question has been introduced which is far removed from all classical definitions. How far is this justified? On the definition introduced here a plate of 100 per cent efficiency is a thermodynamic impossibility, and a theoretical plate will therefore have some efficiency lower than 100 per cent on this definition.

The theoretical plate, against which in the classical context the efficiency of any real plate is compared, has a precise thermodynamic significance, in so far as the liquid and gas leaving are assumed to be in a state of equilibrium.

Let us look at the simplest case, and suppose we have a plate on which no net absorption or formation of N_2O_4 or HNO_3 occurs. This approximates to the case of all but the top plates of a commercial nitric acid absorber.

Then if we include N_2O_4 with NO_2 , the overall process of absorption is given by the authors equation (a), irrespective of the precise mechanism by which it occurs. It is clear from the stoichiometry of the reaction alone that the plate efficiency cannot exceed 66½ per cent on the authors definition.

This overall reaction is however a reversible one, a fact not mentioned by the authors, and the equilibrium has been closely studied by a number of workers. Reliable results are available which check well with thermodynamic calculations.

For nitric acid concentrations in excess of 15 to 20 per cent, the gas in equilibrium with the liquid leaving the plate will always contain appreciable quantities of nitrogen peroxide, partly as a monomer and partly as dimer. Thus for such cases, the efficiency of a theoretical plate will always be less than 66½ per cent on the authors definition and will decrease as the acid concentration increases.

I would like to ask the authors whether they have calculated their measured plate efficiencies as a percentage of the absorption that would have occurred on a theoretical plate with the generally accepted definition outlined above. Alternately I would be very grateful if they could supply the necessary experimental data to calculate their plate efficiencies in this way, as such data are largely absent from the paper. I should perhaps add that I am interested in the calculation of nitrous gas absorbers using classical methods which rely on the concept of a theoretical plate. An example of such a calculation has been given by Wenner in *Thermo Chemical Calculations* (McGraw-Hill).

Mr. ANDREW: For absorption into water (as opposed to strong HNO_3 solutions), the definition of plate efficiency of equation 6 is, in fact, in agreement with the normal classical definition and attains a value of 100 per cent when all the higher oxide passing into the plate is converted into HNO_3 plus NO in accordance with the stoichiometry of reaction (a).

Mr. DE WAAL: The value for rH , depends on the value for the equilibrium constant

$$K_{eq} = \frac{[NO][NO_2]}{(HNO_3)^2}$$

You have calculated and measured this constant.

K_{eq} can be calculated thermodynamically. Isn't this method rather inaccurate in your opinion?

Here is used a relatively small difference between large values. For instance: a deviation of 10% in $\Delta G_{reaction}$ changes K_{eq} with a factor 2 and eventually r with a factor 5.

K_{eq} has been measured.

Was in these measurements the HNO_3 concentration in the liquid so small that the water activity and the solubilities remained those of an ideal liquid? Of course in reality the equilibrium constant has to be

$$K_{eq} = \frac{[NO][NO_2]}{(HNO_3)^2} \times (H_2O)$$

How did you determine the HNO_3 concentration?

Mr. ANDREW: I agree with Mr. De Waal that the calculation of an equilibrium constant from free energy data is rather sensitive to the accuracy of the data employed. In connection with our measurements of the gas/liquid HNO_3 equilibrium, the HNO_3 concentrations were maintained below 0.01 g mol/l. so as not to affect the activity of water or of the other components in solution.

The HNO_3 concentration in the liquid was determined by oxidation with a known amount of standard ceric sulphate solution followed by titration of the excess ceric sulphate with standard ferrous ammonium sulphate solution. This method was checked against oxidation by standard potassium permanganate solution and good agreement was obtained. Further confirmation came from tests involving the desorption of HNO_3 from the liquid sample followed by a determination of the reduction in acidity of the solution.

Professor BARTHOLOMÉ: According to equation (11) in the process f —which seems to us to be the most important— η must increase according to $G \times [NO_2]$. Industrial practice indicates that at constant NO_2 concentration η decreases with increasing gas load.

I would like to ask Mr. Andrew whether he has made measurements at constant NO_2 concentration and variable gas load.

Mr. ANDREW: Equation (11) indicates that the plate efficiency increases as $Q_{fH}/G[NO_2]_g$ increases. The interfacial area (a) on our laboratory plate, increases roughly as $G^{10.5}$ hence the plate efficiency decreases with increasing G which is in agreement with industrial experience. We have not made any measurements of the behaviour of the nitrous gas system at different values of G though there is no reason to expect that it will differ from that predicted by the above analysis.

D2. Absorption of nitrogen tetroxide by water jets

H. KRAMERS, M. P. P. BLIND and E. SNOECK

Laboratorium voor Fysische Technologie, Technische Hogeschool, Delft, Netherlands

Abstract—Laminar water jets of different lengths were exposed to a pure $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ mixture at pressures between 0.06 and 0.3 atm. The amounts of HNO_2 and HNO_3 found by chemical analysis in the liquid leaving this absorption system were interpreted in terms of the absorption of N_2O_4 and its subsequent reaction. The manner in which these N_2O_4 absorption rates depend on the partial N_2O_4 pressure and the jet length strongly support the working hypothesis that N_2O_4 is preferentially absorbed under simultaneous reaction with water according to a fairly rapid first order rate formula. From these measurements, values for $H\sqrt{k_1D}$ and k_1 (H = solubility coefficient of N_2O_4 in water, D = diffusivity of N_2O_4 in water, k_1 = reaction velocity constant) at 20 and 30 °C were obtained.

Résumé—On a exposé des jets d'eau (avec des longueurs d'environ 2, 4 et 8 cm) à une mélange gazeuse de NO_2 et N_2O_4 à des pressions totales entre 0,06 et 0,3 atm. Les quantités de HNO_2 et HNO_3 déterminées par analyse chimique dans la liquide, qui sortait du système d'absorption, ont été interprétées comme le résultat de l'absorption de N_2O_4 . Alors on a pu calculer de ces analyses la vitesse d'absorption de N_2O_4 en fonction de la pression partielle de N_2O_4 pour des longueurs différentes du jet. Ces relations sont en bon accord avec la théorie selon laquelle le N_2O_4 est absorbé par préférence dans l'eau en réagissant au même temps selon une loi de vitesse de première ordre. On a obtenu des valeurs pour $H\sqrt{k_1D}$ et k_1 à 20 et 30 °C (H = coefficient de solubilité de N_2O_4 dans l'eau, D = coefficient de diffusion de N_2O_4 dans l'eau, k_1 = constante de vitesse de la réaction).

Zusammenfassung—Laminare Wasserstrahlen von verschiedenen Längen wurden bei Drucken von 0,06 und 0,3 atm. mit reinen $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gemischen in Berührung gebracht. Die HNO_2 - und HNO_3 -Mengen in der Flüssigkeit, welche dieses Absorptionssystem verlässt, wurden durch chemische Analyse ermittelt und auf absorbiertes und bei der nächsten Reaktion umgesetztes N_2O_4 umgerechnet. Der Zusammenhang zwischen den N_2O_4 -Absorptionsgeschwindigkeiten einerseits und dem partiellen N_2O_4 -Druck und der Länge des Strahles andererseits unterstützt weitgehend die Arbeitshypothese, dass das N_2O_4 unter gleichzeitiger und relativ schneller Reaktion mit Wasser gemäß einer Gleichung von der ersten Ordnung vorzugsweise absorbiert wird. Aus diesen Messungen wurden bei Temperaturen von 20 und 30 °C Werte für $H\sqrt{k_1D}$ und k_1 abgeleitet (H = Lösigkeitskoeffizient von N_2O_4 in Wasser, D = Diffusionskonstante von N_2O_4 in Wasser, k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante).

INTRODUCTION

FROM several recent papers it appears that the transfer of NO_2 or N_2O_4 from an inert carrier gas to water can be explained by a diffusional transfer of the equilibrium mixture of $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ in the gas phase followed by preferential dissolution and diffusional transfer of N_2O_4 in the aqueous phase combined with a fairly rapid first order reaction between N_2O_4 and water. Particularly, the experiments in wetted wall columns performed by WENDEL and PIGFORD [13] (turbulent gas flow) and by DEKKER [5], [6] (laminar cocurrent gas flow) point into this direction. From both investigations

values were obtained for the product $H\sqrt{k_1D}$; these values are not very accurate due to the presence of a gas phase resistance for which a correction had to be applied, and they differ by a factor of two. Moreover, the above picture of the absorption mechanism is probably a highly simplified version of what actually occurs in NO_2 absorption, whereas mist formation near the gas-liquid interface and accumulation of NO may cause additional complications.

For the above reasons the present investigation was started in order to obtain more accurate information on the liquid phase kinetics of the

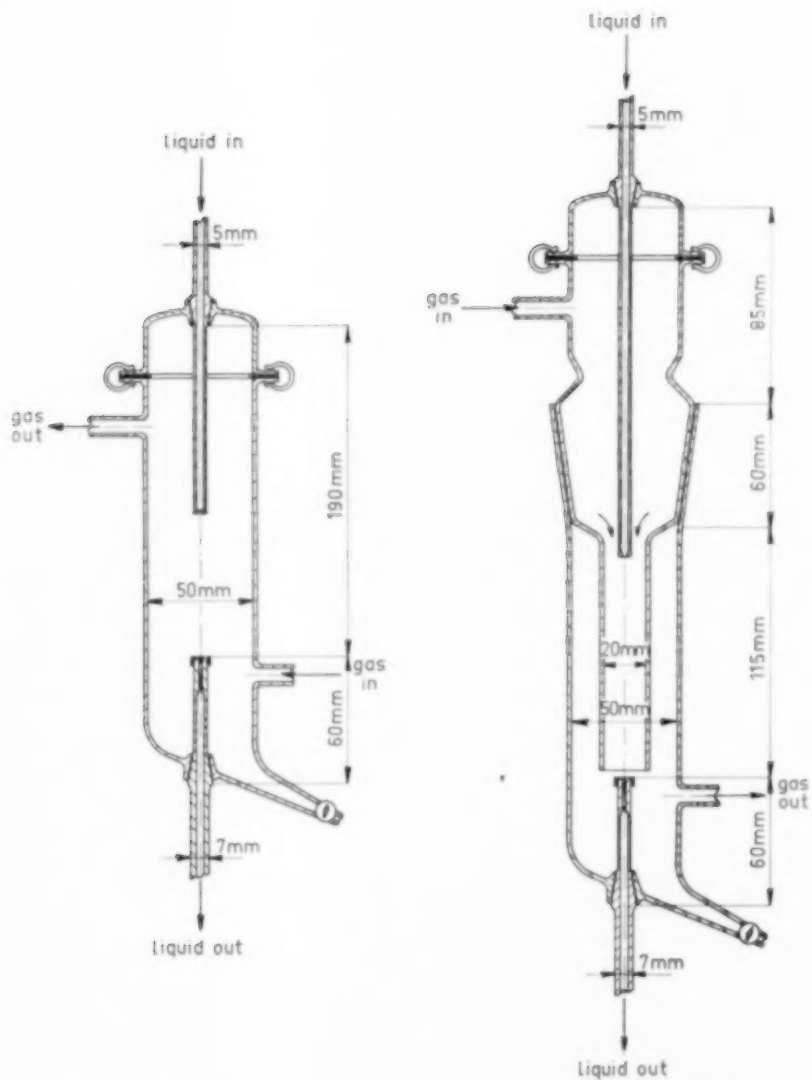


FIG. 1. Sketch of the preliminary (I) and final (II) absorption apparatus.

chemical absorption of N_2O_4 in water. Absorption rate determinations in laminar liquid jets, as mentioned by SCRIVEN and PIGFORD [11], RAIMONDI and TOOR [10] and by NUSING *et al.* [8] seemed to be the most appropriate for this purpose. We used short jets of about 1 mm diameter with exposure times τ between 0.005 and 0.025 sec. Diffusional resistance in the gas phase was excluded by operating the jet in a pure NO_2/N_2O_4 mixture; the pressure of the gas was varied between 0.06 and 0.3 atm.

If the jet is "perfect," i.e. laminar with a square velocity profile and a constant thickness d over its entire length h , the rate of absorption Φ_m of a dissolving gas which reacts with the liquid according to a rapid first order reaction, is given within 2 per cent by

$$\Phi_m = (p_{N_2O_4})_i H \sqrt{k_1 D} \left(1 + \frac{1}{2k_1 \tau}\right) \pi dh, \quad (1)$$

provided

$$k_1 \tau > 1 \quad (\text{DANCKWERTS [4]}).$$

In the derivation of (1) it has moreover been assumed that the penetration depth of the reaction ($\approx \sqrt{D/k_1}$) is very small with respect to the jet diameter, and that the partial pressure of N_2O_4 at the interface $(p_{N_2O_4})_i$, H , k_1 and D do not vary along the jet. The latter will only be true if the absorption does not cause too great changes in the temperature and composition of the liquid at the interface.

In connexion with equation (1), in an experimental run Φ_m was measured as a function of the gas pressure under otherwise constant conditions. If then a proportionality between Φ_m and $(p_{N_2O_4})_i$ was observed, the product $H \sqrt{k_1 D} (1 + 1/2k_1 \tau)$ could be evaluated. By making such runs with different jet lengths (different values of τ) values for $H \sqrt{k_1 D}$ and for k_1 could be obtained separately. This was done at 20 and 30 °C. A check as to the validity of the assumptions leading to equation (1) had to be made along with the evaluation of the results.

EXPERIMENTAL DETAILS

Two series of nearly identical experiments have to be distinguished, the only difference being the way in which the gas was led through the absorption vessel. Fig. 1, (I) shows the arrangement used in

series I, in which "preliminary" results were obtained; more dependable data were secured in series II for which the arrangement of Fig. 1, (II) was used. The reason for the modification of the absorption unit will appear from the results mentioned in the next section.

In both series the liquid jet was formed at the sharply contracted tip of a thin glass tube. The liquid, distilled and carefully degassed water, was fed at the required temperature by gravity from a big stainless steel reservoir at 5 m elevation. The jet velocity was of the order of 3 m/sec and the diameter was constant along the height with a value of 1.01 mm. The fact that the square velocity profile was approached after a sufficiently short length was checked by physical absorption measurements described at the end of this section.

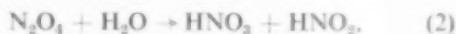
The jet length was varied between 2 and 8 cm by changing the length of the entrance tube. In order to obtain a well defined absorption length, the jet was caught in a capillary about 1.5 mm wide, in the same manner as described by SCRIVEN and PIGFORD [11]. The jet could be centred in the receiving capillary by turning the slightly eccentric entrance tube in the conical joint indicated in Fig. 1 and by shifting the top part of the absorption vessel horizontally. Great care had to be taken to adjust the rate of liquid withdrawal through the receiving capillary by means of a needle valve in order to work in the narrow region between spilling the liquid over the top of the capillary and entrainment of the gas into it. A small water-repellent polyethylene ring around the top of the receiving capillary (see Fig. 1) greatly facilitated proper adjustment. The solution leaving the absorber was passed through either one of two liquid sampling volumes and through an electric conductivity cell attached to a recorder, with which the attainment of steady state conditions could be verified.

The gas atmosphere was provided by passing a pure NO_2/N_2O_4 mixture through the absorption vessel at the desired temperature and reduced pressure; the latter could be kept constant within 0.4 mm of mercury.

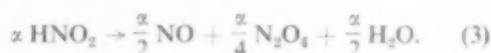
Apart from the jet dimensions, liquid temperature and gas pressure, the liquid flow rate and the composition of the solution leaving the absorber had

to be measured. The latter was done by chemical analysis for HNO_2 and HNO_3 ; this involved acidimetric analysis of the sum of the acids and oxidimetric analysis of HNO_2 . All the samples and analyses were duplicated.

The determination of both HNO_2 and HNO_3 was necessary because apart from the assumed primary reaction between N_2O_4 and water;



there is a subsequent decomposition of a fraction z of the HNO_2 according to:



Since the produced N_2O_4 again reacts with water it can be shown that the concentration of N_2O_4 corresponding to the amount of N_2O_4 originally absorbed, $(c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}}$ is given by:

$$(c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}} = \frac{1}{1 + z/4} c_{\text{HNO}_3}, \quad (4)$$

and that:

$$\frac{c_{\text{HNO}_3}}{c_{\text{HNO}_2}} = \frac{1 + z/4}{1 - 3z/4}. \quad (5)$$

Elimination of z from (4) and (5) gives:

$$(c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}} = \frac{3 c_{\text{HNO}_3} + c_{\text{HNO}_2}}{4} \quad (6)$$

The absorption rate then follows from:

$$\Phi_m = (c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}} \Phi_v, \quad (7)$$

where Φ_v = the volumetric flow rate of the liquid.

The values of $(p_{\text{N}_2\text{O}_4})_i$ were calculated by applying the $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ equilibrium constant K_p at the conditions near the jet surface, i.e. at the total measured pressure diminished by the water vapour pressure and at the temperature of the jet surface. The equilibrium data of VERHOEK and DANIELS [7] were used in the form of the relationship:

$$\log K_p = \log \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{3198}{T} - 9.8696,$$

where the pressures have been expressed in atmospheres and T in $^\circ\text{K}$. The application of the above formula is limited to the pressure and temperature ranges covered in this investigation.

The temperature of the jet surface was assumed to be equal to the bulk temperature of the liquid after it had been estimated that the surface temperature rise due to absorption would be 0.3°C at most, i.e. at the highest pressure and the longest contact time used.

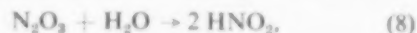
In particular for the second series of measurements, the hydrodynamic conditions of the jet were checked by means of separate determinations of the rate of physical absorption of a gas in water. These measurements were performed with SO_2 at atmospheric pressure using the soap-bubble method (compare e.g. NUSING *et al.* [8], p. 96). The results were in very good agreement with the theory of dissolution and diffusion in the "perfect" jet and gave for the diffusivity of SO_2 in water at 20°C the value of $1.57 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$. This figure agrees well with those found by NUSING [7] (1.58×10^{-9}) and PEACEMAN [9] (1.55×10^{-9}).

It was concluded from these experiments that the hydrodynamical entrance and end effects of the jet used were negligible in the case of physical absorption. For the chemical absorption with a rapid first order reaction this is even more true since the time of exposure of the freshly formed surface, τ only appears in a correction term in equation (1).

RESULTS

Fig. 2 shows the results obtained in series I at 20°C . A very good linear relationship is observed between the rate of absorption and the partial N_2O_4 pressure at the interface. However, the two straight lines through the measuring points on extrapolation do not pass through the origin of the graph as required by equation (1). This suggests that a small amount of additional absorption must have taken place by means of another mechanism which already would be active at very low total pressures. An interpretation of the results according to the originally proposed mechanism would then only be possible if it were assumed that the extra absorption was rather independent of pressure.

As a possible explanation it was thought that the extra absorption would result from the reaction



after some N_2O_3 has formed in the gas phase due to the presence of NO. The increase of the absorption rate by the presence of NO in the gas mixture has been demonstrated by CAUDLE and DENBIGH [3]. However, if this reaction alone were responsible for the extra absorption, it can be calculated that the HNO_2 concentration in the samples should be significantly higher than the HNO_3 concentration.

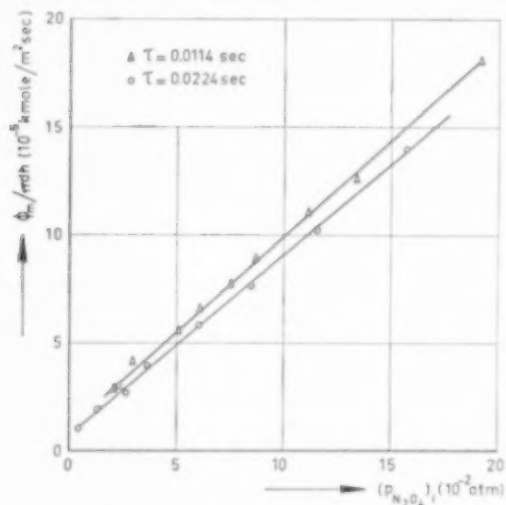


FIG. 2. Absorption rates measured in absorber (I) at 20 °C.

This has never been found in this series. Probably the subsequent decomposition of HNO_2 into NO and HNO_3 in the presence of excess N_2O_4 may account for this. Not much is known about the rate of HNO_2 decomposition under these circumstances.

Regardless the mechanism causing the extra absorption, it was thought that impurities present in the gas phase (e.g. NO) might have been responsible for the effect observed with the absorber shown in Fig. 1, (I). The cause for this can be that during a measurement a great part of the inner wall of the absorber is wet due to previous spilling of water and to the presence of water vapour. By continued absorption of N_2O_4 at the wall a very concentrated nitric acid solution is formed. By desorption of e.g. NO the NO_2/N_2O_4 mixture is contaminated and due to the arrangement of the gas inlet and outlet in absorber (I) the gas volume is not effectively purged by fresh NO_2/N_2O_4 gas.

On the basis of these considerations the absorber was changed in such a manner that the dry entry gas would pass along the liquid jet before taking

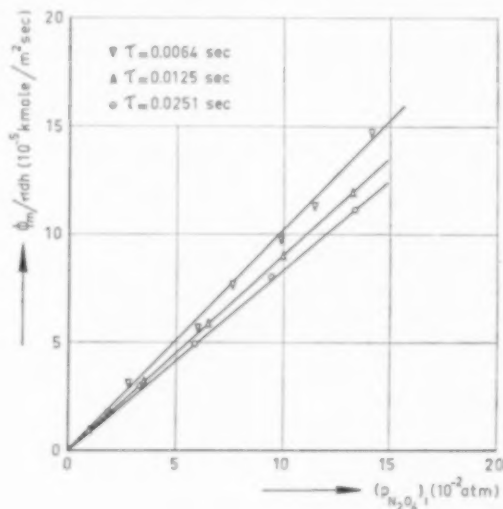


FIG. 3. Absorption rates measured in absorber (II) at 20 °C.

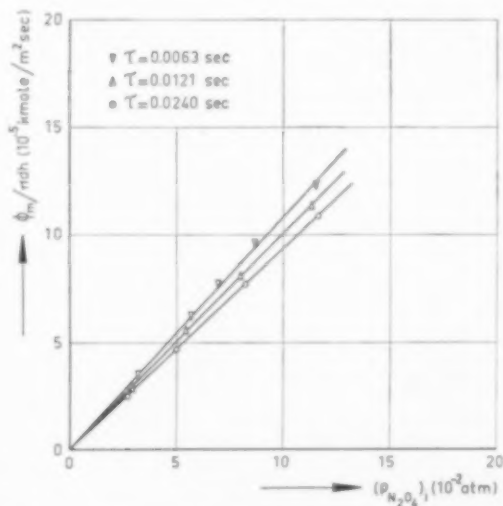


FIG. 4. Absorption rates measured in absorber (II) at 30 °C.

up impurities from reactions at the inner wall of the absorption vessel (see Fig. 1, (II)). The downward gas velocity along the jet was made of the order of 0.5 m/sec.

Table 1. Results of N_2O_4 absorption at 20 °C

Experimental conditions	P 10 ⁻² atm	$(PN_2O_4)_i$ 10 ⁻² atm	c_{HNO_2} 10 ⁻⁶ kmole m ⁻³	c_{HNO_2} 10 ⁻⁶ kmole m ⁻³	$\Phi_m/\pi dh$ 10 ⁻⁵ kmole m ² sec
$h = 2.03$ cm $\Phi_v = 2.56 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0064$ sec	8.27	1.87	0.41	0.43	1.67
	10.16	2.82	0.83	0.65	3.12
	15.87	6.13	1.42	1.38	5.62
	18.38	7.73	1.96	1.87	7.71
	21.4	9.76	2.53	2.16	9.70
	24.0	11.5	2.88	2.77	11.4
	27.8	14.2	3.73	3.58	14.7
$h = 4.00$ cm $\Phi_v = 2.56 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0125$ sec	6.21	0.98	0.52	0.39	0.99
	11.41	3.49	1.66	1.47	3.25
	16.49	6.54	2.95	2.77	5.86
	21.8	10.0	4.50	4.27	8.97
	26.5	13.3	5.91	5.87	11.9
$h = 8.01$ cm $\Phi_v = 2.56 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0251$ sec	11.16	3.36	3.18	2.46	3.02
	15.44	5.87	5.03	4.49	4.93
	21.0	9.47	8.16	7.35	8.01
	26.6	13.4	11.2	10.6	11.1

Table 2. Results of N_2O_4 absorption at 30 °C

Experimental conditions	P 10 ⁻² atm	$(PN_2O_4)_i$ 10 ⁻² atm	c_{HNO_2} 10 ⁻⁶ kmole m ⁻³	c_{HNO_2} 10 ⁻⁶ kmole m ⁻³	$\Phi_m/\pi dh$ 10 ⁻⁵ kmole m ² sec
$h = 2.07$ cm $\Phi_v = 2.65 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0063$ sec	15.52	3.20	0.87	0.82	3.47
	20.7	5.68	1.56	1.40	6.14
	23.1	6.95	1.96	1.68	7.63
	26.2	8.67	2.48	2.09	9.60
	31.1	11.5	3.08	2.83	12.2
$h = 4.04$ cm $\Phi_v = 2.67 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0121$ sec	14.81	2.90	1.43	1.21	2.88
	20.1	5.40	2.79	2.32	5.56
	24.9	7.95	4.01	3.42	8.05
	30.8	11.3	5.60	5.02	11.4
$h = 8.01$ cm $\Phi_v = 2.67 \times 10^{-6}$ m ³ /sec $\tau = 0.0240$ sec	14.40	2.72	2.48	2.12	2.51
	19.28	4.97	4.57	3.86	4.62
	25.4	8.21	7.48	6.57	7.63
	31.3	11.6	10.6	9.13	10.8

It is true that the gas takes up water and some NO from the jet as it passes down the central tube. However, the results obtained in this arrangement do not any more show effects which have to be ascribed to by-reactions or to a "gas phase reaction," if this occurs at all (compare CARBERRY [2]).

The experimental data which were obtained in the modified absorber (Fig. 1, (II)) have been collected in Tables 1 and 2. Figs. 3 and 4 show the results for 20 and 30°C. It is seen that with this equipment a very accurate proportionality between Φ_m and $(p_{N_2O_4})_i$ was found.

According to equation (1), the slope of the lines in Figs. 3 and 4 would be equal to $H\sqrt{k_1 D}(1 + 1/2k_1\tau)$. These slopes have been plotted vs. $1/\tau$ in Fig. 5. Also, here a linear relationship shows up as required by (1), although the accuracy is relatively smaller. The two slopes derived from Fig. 2 (series I) have also been included and appear to fit well. The values of $H\sqrt{k_1 D}$ and of k_1 obtained

from Fig. 5 can be found in Table 3. $H\sqrt{k_1 D}$ is thought to be accurate within ± 3 per cent.

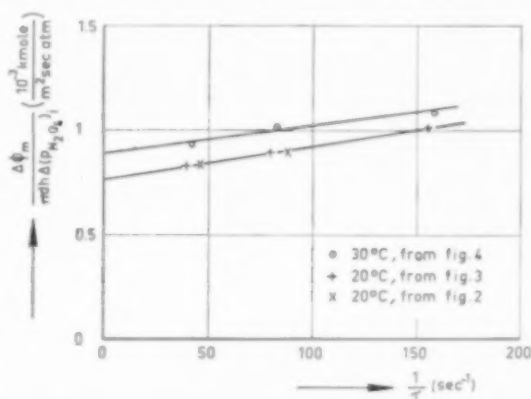


Fig. 5. Correlation of slopes obtained from Figs. 2, 3 and 4.

The two figures for k_1 are far less accurate since they have been derived from a correction term of

Table 3. Summary of final results

t °C	τ sec	$\frac{\Delta\Phi_m}{\pi dh \Delta(p_{N_2O_4})_i}$ $10^{-3} \frac{\text{kmole}}{\text{m}^2 \text{sec atm}}$	$H\sqrt{k_1 D}$ $10^{-3} \frac{\text{kmole}}{\text{m}^2 \text{sec atm}}$	k_1 sec ⁻¹	D $10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}$	$H\sqrt{k_1}$ $\frac{\text{kmole}}{\text{m}^3 \text{atm sec}^{1/2}}$	H $\frac{\text{kmole}}{\text{m}^3 \text{atm}}$
20	0.0064	1.01	0.77 ± 0.02	250 ± 30	1.23	22.0	1.39 ± 0.08
	0.0125	0.89 ⁵					
	0.0251	0.83					
30	0.0063	1.08	0.89 ± 0.02	330 ± 40	1.59	22.4	1.23 ± 0.07
	0.0121	1.01					
	0.0240	0.93 ⁵					

Table 4. Comparison with other values of $H\sqrt{k_1 D}$ (10^{-3} kmole/m² sec atm)

Authors	$t, ^\circ\text{C}$				
	20	25	30	35	40
calc. from CAUDLE and DENBIGH [3]	0.77	1.1	0.89	2.5	0.54
DEKKER [5, 6]		1.1		1.0	
WENDEL and PIGFORD [13]		0.58			
This work					

the order of 10 per cent in the slope of a line through experimental points. The values of k_1 are therefore to be regarded as a by-product of this investigation; it would be of interest to compare them with other evidence (ANDREW [1]).

Table 3 also contains values of the diffusion coefficient D of N_2O_4 in water which were calculated from the semi-empirical correlation published by WILKE and CHANG [12]. With these values an estimate of H was made from the experimental results (see Table 3). The "physical solubility" of N_2O_4 in water is of the same order of magnitude as the solubility of SO_2 in water. The observed decrease in H of nearly 20 per cent between 20 and 30 °C is reasonable in view of the similar behaviour of most other moderately soluble gases.

A comparison with values of $H\sqrt{k_1D}$ derived from the other types of experiments (wetted wall absorber with gas phase resistance) is shown in Table 4.

DISCUSSION

The results appear to confirm very well the mechanism of absorption with a rapid first-order reaction leading to equation (1). That the jet used in these experiments could be regarded as a "perfect" jet with no appreciable temperature rise during absorption was already mentioned in Section 2. The penetration depth of the reacting gas ($\approx \sqrt{D/k_1}$) is of the order of 2×10^{-6} m which is much smaller than the radius of curvature of the jet. The $k_1\tau$ values in the experiments range from 1.5 to 8; in this region equation (1) is a good approximation.

Because of the absence of pressure gradients in the vessel and of the very small temperature rise of the liquid surface the value of $(p_{N_2O_4})_i$ is practically constant along the jet. Whether this is true for H , k_1 and D has still to be discussed.

By detailed calculation it can be shown that at the lower end of the jet the concentration at the surface of HNO_3 formed by the main reaction is of the order of $\frac{1}{2} H(p_{N_2O_4})_i \sqrt{k_1\tau}$. Using the value for $H\sqrt{k_1D}$ from Table 3 and the highest values of $(p_{N_2O_4})_i$ and τ encountered in these experiments, this HNO_3 concentration is calculated to be at most about 0.35 kmole/m³. The HNO_2

concentration is smaller, but of the same order of magnitude. It follows that the assumption of a constant value of H , D and k_1 along the jet would be a rather crude one. On the other hand, a pronounced dependence of these quantities on the composition would cause a significant departure from the straight lines in Figs. 3 and 4, unless the concentration effects cancel each other in the product $H\sqrt{k_1D}$.

Of H and D it can be said that their values will decrease with increasing concentration of reaction products; at the same time k_1 may increase slightly. If k_1 is assumed to be rather constant, it can be reasoned that on correction for the concentration effect both the values of $H\sqrt{k_1D}$ and k_1 for infinite dilution would come out slightly higher than indicated in Table 3. Since there exists no sound basis for applying such a correction, the figures given in Table 3 must be accepted as apparent values.

A final remark has to be made concerning the difference between c_{HNO_2} and c_{HNO_3} of the outgoing liquid samples. It is seen from Tables 1 and 2 that in most cases the fraction of HNO_2 decomposed at the time of analysis (immediately after a sample had been taken) varies between 10 and 20 per cent. Since no clear correspondence could be detected between the fraction of HNO_2 decomposed and the absorption circumstances, the determinations of c_{HNO_2} and c_{HNO_3} could only be used for calculating the absorption rates, on the assumption that only N_2O_4 had been absorbed.

Acknowledgement—The authors are indebted to the "Delfts Hogeschool Fonds" through which a fellowship from the Dow Chemical Company was obtained.

APPENDIX

It proved to be of interest to show the calculated build-up of HNO_3 concentration at the jet surface. The result of these calculations is shown in Fig. 6. The top curve represents the concentration, if one assumes that all the N_2O_4 is converted at the interface; evidently, this is not true and gives a too high value of $(c_{HNO_3})_i$. The lower curve gives this concentration for the case in which HNO_3 is produced according to the steady state concentration distribution which is valid for gas absorption with a first-order reaction. On the basis of this curve, it was stated in the last section of the paper that $(c_{HNO_3})_i$ is of the order of $\frac{1}{2} H(p_{N_2O_4})_i \sqrt{k_1\tau}$.

Absorption of nitrogen tetroxide by water jets

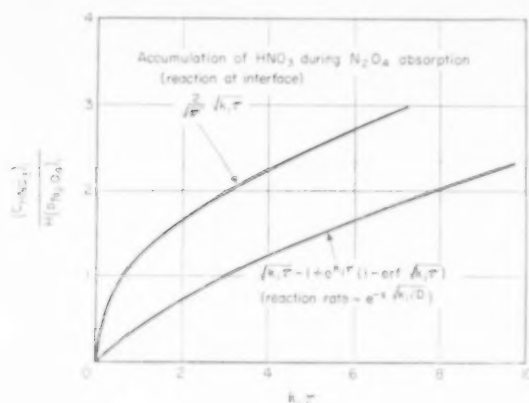


FIG. 6.

NOTATION

C_{HNO_3} = HNO_3 concentration in sample	kmole/m ³	p = pressure	atm
C_{HNO_2} = HNO_2 concentration in sample	kmole/m ³	$(p_{\text{N}_2\text{O}_4})_i$ = partial N_2O_4 pressure at interface	atm
d = jet diameter	m	v = liquid velocity	m/sec
D = diffusion coefficient of N_2O_4 in water	m ² /sec	α = fraction of HNO_2 decomposed	
h = jet height	m	τ = exposure time of jet surface	sec
H = solubility coefficient of N_2O_4 in water	kmole/m ³ atm	Φ_m = measured rate of N_2O_4 absorption	kmole/sec
k_1 = first-order reaction velocity constant	1/sec	Φ_v = liquid volumetric flow rate	m ³ /sec

REFERENCES

- [1] ANDREW S. P. S. This volume, p. 105.
- [2] CARBERRY J. J. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **10** 189.
- [3] CAUDLE P. G. and DENBIGH K. G. *Trans. Faraday Soc.* 1953 **49** 39.
- [4] DANCKWERTS P. V. *Trans. Faraday Soc.* 1950 **46** 300.
- [5] DEKKER W. A. Dissertation, Delft 1958.
- [6] DEKKER W. A., SNOECK E. and KRAMERS H. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **11** 61.
- [7] NIJSING R. A. T. O. Dissertation, Delft 1957.
- [8] NIJSING R. A. T. O., HENDRIKSZ R. H. and KRAMERS H. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **10** 88.
- [9] PEACEMAN D. W. D.Sc. Thesis Mass. Inst. Techn. Cambridge U.S.A. 1951.
- [10] RAIMONDI P. and TOOR H. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1959 **5** 86.
- [11] SCRIVEN L. E. and PIGFORD R. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 439.
- [12] VERHOEK F. H. and DANIELS F. J. *Amer. Chem. Soc.* 1931 **53** 1250.
- [13] WENDEL M. and PIGFORD R. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 249.
- [14] WILKE C. R. and CHANG PIN *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 264.

DISCUSSION

Dr. GERSTACKER: Wir haben uns in der BASF in letzter Zeit mit ganz ähnlichen Untersuchungen der Nitrosegas-Absorption wie Kramers, Blind und Snoeck befasst. Unsere Versuche bestätigen das Hauptresultat von Kramers, Blind und Snoeck, dass die Nitrosegas-Absorption proportional dem N_2O_4 -Partialdruck an der Phasengrenzfläche ist und dass die NO_2 -Absorption eine vernachlässigbare Rolle spielt. Zum Unterschied von Kramers, Blind und Snoeck bestimmten wir die Gasabsorption nicht durch Analyse der Flüssigkeit, sondern dadurch, dass wir die vom Strahl absorbierte Gasmenge in den Absorptionsraum nachspeisten.

In Abb. 1 sind nun unsere Versuchsergebnisse wiedergegeben. Auf der Ordinate ist die während der Kontaktzeit vom Strahl absorbierte Nitrosegasmenge in Mol N pro cm^2 Strahloberfläche aufgetragen, auf der Abszisse ist die Kontaktzeit τ in sec dargestellt. Die Messungen wurden bei 0,15 atm, 0,29 atm und 0,5 atm. Nitrosegasdruck durchgeführt. Die Figur zeigt 1), dass unterhalb von 4/100 sec. Kontaktzeit die absorbierte Gasmenge linear mit der Kontaktzeit zunimmt und 2), dass die Geraden der Messpunkte durch den Koordinaten-Ursprung gehen. Weiter zeigt die Figur, dass oberhalb von 4/100 sec Kontaktzeit die absorbierte Gasmenge langsamer mit der Kontaktzeit anwächst.

In Abb. 2 sind oben die Auswerteformeln der Messungen und unten unsere Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die obere von Kramers, Blind und Snoeck angewandte Gleichung geht durch Multiplikation mit der Kontaktzeit τ in die untere von uns benutzte Beziehung zwischen absorbierter Gasmenge und Kontaktzeit über. Da, wie aus der 3.

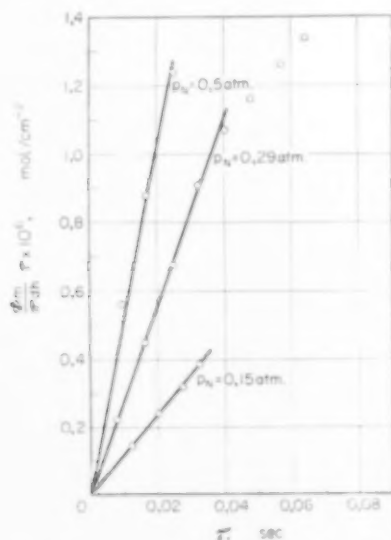


Abb. 1. Nitrosegas-Absorption in einem laminaren Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Kontaktzeit.

$$\frac{\phi}{\pi \cdot d \cdot h} = (p_{N_2O_4})_i \cdot H \sqrt{k_1 \cdot D} + (p_{N_2O_4})_i \cdot H \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{k_1}} \cdot \frac{1}{\tau}$$

$$\frac{\phi}{\pi \cdot d \cdot h} \cdot \tau = (p_{N_2O_4})_i \cdot H \sqrt{k_1 \cdot D} \cdot \tau + (p_{N_2O_4})_i \cdot H \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{k_1}}$$

p_{ges} [atm]	$(p_{N_2O_4})_i$ [atm]	τ [sec]	$\frac{\phi_m}{\pi \cdot d \cdot h} \cdot \tau \times 10^6$ [Mol/cm ² sec]	$1/\tau$ [sec ⁻¹]	$\frac{\phi_m}{\pi \cdot d \cdot h} \cdot 10^6$ [Mol/cm ² sec]
0,290	0,122	0,0081	0,218	123,5	27,0
		0,0162	0,446	61,7	27,6
		0,0251	0,676	39,8	26,9
		0,0324	0,907	30,9	28,0
		0,0405	1,070	24,7	26,5

p_{ges} [atm]	$(p_{N_2O_4})_i$ [atm]	$H \sqrt{k_1 \cdot D} \cdot 10^3$ kgMol/m ² · sec · atm	$H \sqrt{k_1}$ kgMol/m ³ · atm · sec ⁻¹
0,150	0,0566	1,04	29
0,290	0,122	1,10	
0,500	0,289	1,00	

$$k_1 > 450 \text{ sec}^{-1}$$

$$H < 1,4 \frac{\text{kg Mol}}{\text{m}^3 \text{ atm}}$$

Abb. 2. Messergebnisse.

Spalte der unteren Tabelle hervorgeht, die Neigungen der geraden in Grenzen von $\pm 5\%$ dem Partialdruck von N_2O_4 an der Strahloberfläche proportional sind, so können wir die von Kramers, Blind und Snoeck gemachte Feststellung bestätigen, dass vorwiegend N_2O_4 -Absorption eintritt. Dagegen ist der Zahlwert für das Produkt aus dem Henry-Koeffizienten H des N_2O_4 und der Quadratwurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 der N_2O_4 -Hydrolyse nach unseren Messungen bei 25 °C 29, also um ca. 20% grösser als nach Kramers, Blind und Snoeck. Weiter ist eine Aufschlüsselung dieses Produktes in den Henry-Koeffizienten H und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach unseren Versuchen im Kontaktzeitbereich von 8/1000 sec – 4/100 sec nicht möglich. Denn die Auswertung der Versuche nach der unteren Gleichung lässt, wie Abb. 1 zeigt, keinen Ordinatenabschnitt der Geraden erkennen. Bei Auswertung der Versuche nach der oberen Gleichung erhalten wir, wie die letzte Spalte der oberen Tabelle zeigt, eine Streuung um $\pm 2,7\%$, aber keine mit der reziproken Kontaktzeit ansteigende Tendenz. Daher glauben wir, aus unseren Versuchen nur schliessen zu können, dass

Discussion

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 grösser als 450 sec^{-1} und der Henry-Koeffizient kleiner als $1,4 \frac{\text{kg Mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{atm}}$ sein muss, da sonst ein Ordinatenabschnitt nach der einen, oder aber ein Neigungswinkel nach der anderen Methode der Auswertung an der Fehlergrenze des Experiments gerade noch sichtbar in Erscheinung getreten wäre.

Professor KRAMERS: Es ist angenehm zu vernehmen, dass auch an anderer Stelle Versuche durchgeführt wurden, die den unsrigen sehr ähnlich sind. Im Allgemeinen werden die gleichen Versuche in verschiedenen Anstalten in unterschiedlicher Weise durchgeführt und ein Vergleich der Ergebnisse liefert fast immer neue Gesichtspunkte.

Betreffend Ihr erstes Bild möchte ich noch bemerken, dass Ihre Eintragungsmethode schon sehr rasch zu einer Geraden durch den Ursprung führt, weil eine Grösse, die

der Grösse τ praktisch proportional ist, gegen τ aufgetragen wird. Werte von $\phi/\pi dh$ in der Tabelle Ihres zweiten Abb. sind sinnvoller. Daraus ersieht man, dass die Linien in meinem Abb. 5 horizontal verlaufen würden: k wäre dann noch grösser als wir fanden und bestimmt viel grösser als der von Andrew berechnete Wert.

Es wäre zu untersuchen, ob unsere Analyse-methode die richtige Absorptionsgeschwindigkeit gibt. Es gibt eine Möglichkeit, dass wir in dieser Weise etwas zu niedrige ϕ -Werte ermittelt haben, und zwar verhältnismässig um so niedriger, je nachdem mehr N_2O_4 absorbiert wurde. Auch werden wir noch die für das $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht verwendete Gleichgewichtskonstante besprechen müssen; wir glauben, dass diese Konstante noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist.

Jedenfalls möchte ich Ihnen für Ihren wertvollen Beitrag bestens danken.

D3. Absorption avec réaction chimique d'un gaz pur par un liquide en écoulement laminaire

M. JAYMOND

Progil L. C. R., Lyon

Résumé—On a mesuré la vitesse d'absorption de CO_2 par une solution de soude en écoulement laminaire sur un plan incliné. Les résultats obtenus sont en bon accord, lorsque le régime permanent est établi, avec l'explication théorique suivante :

concentration stationnaire à la surface, diffusion dans le liquide et réaction très rapide des ions OH^- sur le gaz carbonique au sein du liquide.

Pour les temps de contact très courts, on constate un écart avec la théorie qui peut s'expliquer par une résistance superficielle au transfert de matière.

Abstract—Measurements have been performed on the rate of absorption of CO_2 by a laminar film of sodium hydroxide solution flowing along an inclined plate. In the steady state, the results are in good agreement with the following theoretical concept :

constant CO_2 -concentration at the surface, molecular diffusion in the liquid and a very rapid reaction between CO_2 and OH^- -ions in the liquid.

For very short contact times a discrepancy with the theory is observed which can be explained by the presence of an interfacial resistance to mass transfer.

Zusammenfassung—Der Verfasser hat die Aufnahmegeschwindigkeit von CO_2 von einer Natriumhydroxid-Lösung bei Laminarströmung über eine schräge Ebene gemessen. In dem stationären Zustand sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem folgenden theoretischen Ansatz :

konstante CO_2 -Konzentration an der Grenzfläche, Diffusion in der Flüssigkeit und sehr schnelle Reaktionen zwischen CO_2 und OH^- -Ionen in der Flüssigkeit.

Für sehr kurze Kontaktzeiten stellt sich eine Abweichung von der Theorie heraus die an einem Grenzflächenwiderstand gegen Stoffübertragung zugeschrieben werden kann.

INTRODUCTION

L'ABSORPTION est le phénomène global du passage d'un gaz contenu dans un mélange gazeux, ou d'un gaz pur, dans un liquide ou une solution, lorsqu'on met les deux phases liquide et gazeuse en contact l'une avec l'autre.

Comme ce phénomène se produit dans de nombreuses opérations industrielles, il a fait l'objet d'un nombre considérable de recherches. Malheureusement, une grande partie des résultats expérimentaux a été obtenue dans les conditions complexes de fonctionnement des colonnes d'absorption industrielles et ne se prête pas à une analyse rigoureuse.

L'absorption d'un gaz par un liquide s'effectue en trois étapes :

- (1) le gaz soluble migre vers la surface du liquide par convection et diffusion dans la phase gazeuse

- (2) à la surface, il passe de la phase gazeuse dans la phase liquide par adsorption

- (3) il migre à l'intérieur de la phase liquide.

La première étape est à peu près connue avec une précision assez grande [1, 2, 3, 4].

La deuxième étape est souvent assez rapide. Elle introduit une résistance, encore mal connue, mais en général assez faible, et difficile à déceler dans le cas des régimes permanents. Elle est actuellement l'objet d'études poussées aussi bien théoriques que pratiques. La résistance qui se manifeste ainsi a beaucoup d'importance au cours de la très courte période transitoire qui précède l'établissement du régime permanent [5].

C'est la troisième étape que nous avons étudiée.

Il existe actuellement plusieurs modèles théoriques qui ont pour but, de permettre une analyse de la migration du soluté à travers la phase liquide dans les appareils d'absorption.

1. La théorie des deux films de Whitman et Lewis [4, 6, 7, 8].

Ces auteurs admettent l'existence à l'interface liquide-gaz de deux "films" en écoulement laminaire, l'un gazeux, et l'autre liquide. Au centre des couches liquides et gazeuses, le régime serait turbulent. De plus, ils admettent qu'à l'interface les deux phases sont en équilibre. Il en résulte que les concentrations en corps soluble au centre du liquide et au centre du gaz sont constantes, elles varient proportionnellement au gradient de concentration dans les deux films, pour arriver à l'équilibre à l'interface. Le "film" est supposé suffisamment peu épais pour qu'il soit possible d'admettre qu'à l'intérieur de celui-ci la diffusion se fait en régime permanent.

2. La théorie de la pénétration de Higbie [9], ou du renouvellement systématique de la surface

On suppose que sur les éléments d'un garnissage, le liquide est en écoulement laminaire sur toute son épaisseur, mais qu'il s'homogénéise chaque fois qu'il se produit une discontinuité dans l'écoulement. On suppose également que tous les éléments de surface sont en contacts avec le gaz pendant des temps égaux θ et qu'ils absorbent le constituant soluble à la même vitesse qu'une couche de liquide immobile d'épaisseur infinie.

A un instant donné, les éléments de surface liquide en contact avec le gaz ont été exposés pendant des temps compris entre 0 et θ . Si $Q(\theta)$ est la quantité de soluté absorbée pendant le temps θ par l'unité de surface, on voit facilement que la vitesse moyenne d'absorption sera

$$\frac{Q(\theta)}{\theta}$$

3. Théorie de Danckwerts [10] du renouvellement statistique de la surface

On fait les deux mêmes premières hypothèses que dans le cas précédent : renouvellement de la surface du liquide et absorption à la même vitesse qu'une couche immobile de liquide de profondeur infinie. Mais on suppose qu'il n'y a aucune relation entre le temps pendant lequel un élément de surface a été exposé et la probabilité qu'il soit mélangé avec le reste du liquide.

Si on appelle S la fraction de l'unité de surface renouvelée pendant l'unité de temps (c'est la vitesse de renouvellement de la surface en sec^{-1}), la vitesse d'absorption moyenne (quantité absorbée par l'unité de surface pendant l'unité de temps) est

$$J = S \int_{\theta=0}^{\theta=\infty} e^{-S\theta} \frac{dQ(\theta)}{d\theta} d\theta \quad (1)$$

En partant de la règle classique des résistances en série, on peut avec chacun de ces 3 modèles calculer les coefficients de transfert et en particulier k_L le coefficient de transfert du côté liquide défini ainsi :

$$J = k_L (C^* - C_0) \quad (2)$$

où

J = est la quantité absorbée par l'unité de surface pendant l'unité de temps

C^* = est la concentration à l'interface

C_0 = la concentration au sein du liquide

k_L = le coefficient de transfert du côté liquide.

Bien que conduisant à des expressions mathématiques très différentes pour k_L , les trois théories précédentes donnent dans la pratique des valeurs numériques voisines.

Mais l'intérêt des 2 derniers modèles réside dans le fait que la connaissance (grâce à des mesures) des vitesses d'absorption pendant des temps de contact très courts permet de calculer l'absorption dans le cas général sans qu'il soit nécessaire d'explicitier les grandeurs physico-chimiques, mal connues ou encore inconnues, que sont les coefficients de diffusion, les vitesses et les ordres de réaction.

Il faut remarquer que DANCKWERTS et KENNEDY [5], ont montré (à la lumière de quelques expériences seulement), que les deux derniers modèles ne semblent pas donner encore toute satisfaction lorsque l'on essaie d'extrapoler les résultats des expériences de laboratoire au calcul des colonnes à garnissage.

4. KISHINEVSKY et PAMFILOV [11, 12] ont proposé, peu de temps avant DANCKWERTS, une théorie qui suppose également le renouvellement de la surface de contact, avec cependant des différences notables dans l'idée qu'ils se font de la diffusion du soluté dans la phase liquide.

Ils admettent que durant le temps de contact de l'élément de surface avec la phase gazeuse, le passage des molécules dissoutes, de la surface vers le centre du liquide, se fait par diffusion turbulente, c'est-à-dire convection, alors que la diffusion moléculaire ne joue qu'un rôle secondaire.

D'autre part, ces auteurs ne sont pas partisans d'un renouvellement statistique de la surface, mais ils pensent que chaque élément a , au départ, a une chance égale de venir au contact du gaz (tout en faisant remarquer que ce n'est pas toujours le cas). Ils déterminent alors la vitesse d'absorption en calculant la quantité moyenne de soluté absorbée dans une région donnée de la surface, pendant le temps de renouvellement et ils multiplient cette quantité par la surface totale.

Une revue très intéressante sur tout ce que a trait à l'absorption est donnée par VAN KREVELEN et HOFTYZER [13].

De nombreux travaux ont été faits pour vérifier les diverses hypothèses sur lesquelles s'appuient les théories que nous venons de passer en revue. Suivant les conditions opératoires, les résultats peuvent être assez différents. Nous avons donc essayé de faire des mesures dans un cas très simple d'absorption, en définissant du mieux possible les grandeurs géométriques et physiques qui caractérisaient le problème étudié.

Nous allons donc décrire sommairement l'appareillage utilisé : un plan incliné sur lequel s'écoulent des solutions de soude en couche mince en contact avec du gaz carbonique circulant à contre-courant.

Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus :

- (a) dans une première partie nous avons étudié l'écoulement du film et nous avons conclu qu'il suivait les lois de l'écoulement laminaire;
- (b) ensuite nous comparerons les résultats des mesures d'absorption avec les prévisions basées sur le modèle théorique suivant : Absorption suivie d'une diffusion du CO_2 dans le liquide et disparition de ce gaz carbonique par réaction chimique très rapide avec la soude.

APPAREILLAGE

L'appareil utilisé se compose d'un plan incliné

d'inclinaison variant entre 1 et 15 degrés sur l'horizontale, en forme de gouttière rectangulaire, de 1 m de longueur utile et 4 cm de large. Les solutions liquides s'écoulent sur ce plan et le gaz les balaye à contre-courant.

Divers appareils de mesure permettent de déterminer les débits, températures, concentrations des deux fluides utilisés, à l'entrée et la sortie de la zone d'absorption.

Les mesures d'épaisseurs des films liquides ont été faites avec un palmer de profondeur.

Les vitesses superficielles de ces films liquides ont été mesurées de la façon suivante.

Un appareil photographie les positions, par rapport à une règle graduée d'un petit morceau de papier. Celui-ci a la forme et les dimensions d'un confetti et est enduit de polythène pour ne pas être mouillé, et est déposé à la surface du liquide.

Dans le champ de l'appareil se trouve également un chronomètre, constitué par un moteur synchrone tournant à 20 t/min et entraînant une aiguille de grande dimension devant un cadran gradué.

Une rampe de lampes survoltées, éclaire le champ photographique.

Nous avons opéré de deux façons pour mesurer les vitesses cherchées. Nous avons pris plusieurs instantanés (entre 1/50 et 1/200 de sec), d'un même morceau de papier au cours de son déplacement; ou bien nous avons posé pendant un certain temps, fixant ainsi la trajectoire de notre repère. Il suffit de lire ensuite sur les photos la position du confetti et l'indication du chronomètre.

RESULTATS DES MESURES HYDRODYNAMIQUES

Nous avons essayé de réaliser un écoulement laminaire et pour contrôler que le type d'écoulement obtenu était conforme à nos précisions, nous avons mesuré l'épaisseur et la vitesse superficielle des films liquides formés sur le plan incliné décrit plus haut.

La théorie laminaire appliquée au cas des plans inclinés de largeur finie conduit aux formules suivantes entre le débit, la vitesse et l'épaisseur des films liquides :

$$\Gamma = \frac{1}{3} \frac{\rho g \sin \alpha}{\mu} h^3 \left(1 - 0,63 \frac{h}{b} \right) \quad (3)$$

$$U_0 = \frac{1}{2} \frac{\rho g \sin \alpha}{\mu} h^2 \quad (4)$$

Epaisseurs

De nombreux auteurs avaient déjà fait de telles mesures et trouvé un bon accord entre la théorie et l'expérience pour des nombres de Reynolds inférieure à 1000.

Dans le cas particulier qui nous occupe nous avons trouvé également un bon accord entre les résultats des mesures et les prévisions de l'équation (3) pour des nombres de Reynolds allant jusqu'à 2000.

Vitesses superficielles

Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de l'équation (4) pour des nombres de Reynolds inférieurs à 2,000 également.

Conclusion

L'écoulement réalisé est bien représenté pour la théorie laminaire. Les équations précédentes permettent de calculer la vitesse et l'épaisseur des films liquides employés dans nos mesures d'absorption.

Enfin avec des plans faiblement inclinés, nous avons pu supprimer les phénomènes de rides superficielles qui perturbent souvent les phénomènes d'absorption.

ESSAI D'ANALYSE THÉORIQUE DES PHÉNOMÈNES D'ABSORPTION QUE NOUS AVONS ÉTUDIÉS

Les phénomènes de diffusion sont toujours analysés mathématiquement à partir de la loi de Fick. On admet que la quantité de matière qui traverse l'unité de surface pendant le temps dt est proportionnelle au gradient de concentration normal à cette surface. Il sera plus correct de parler d'activités au lieu de concentration, mais, dans le domaine qui nous intéresse, on peut négliger la différence entre les deux.

Les variations de la concentration C , du corps qui diffuse, par rapport au temps s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (5)$$

x , y et z sont les trois coordonnées d'espace, d'un petit élément de volume. D , la constante de proportionnalité, est le coefficient de diffusion.

Pour les phénomènes de diffusion dans un liquide, on étudie en général la diffusion dans une seule direction, y , par exemple, l'expression précédente devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (6)$$

Cette équation aux dérivées partielles a une infinité de solutions.

Dans chaque cas particulier on choisit celle qui convient d'après les conditions aux limites du phénomène considéré. CRANK [14] a exposé en détail les méthodes qui permettent d'obtenir des résultats dans certains cas.

Diffusion dans un film liquide

Lorsqu'un gaz est absorbé par une couche liquide qui se déplace sur un plan, suivant une direction x , parallèle à la surface du liquide, à une vitesse u , sous l'action de la pesanteur, il diffuse à l'intérieur du liquide, normalement à la surface, dans la direction y . Un calcul rapide montre que la diffusion dans la direction x est complètement négligeable devant la diffusion dans l'épaisseur du film et qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

L'équation de la diffusion se ramène alors à l'expression (6). On remarque que la vitesse s'écrit :

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (7)$$

puisque x n'est fonction que du temps seul, d'où

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{D}{u} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (8)$$

Expérimentalement et par le calcul, nous avons constaté que seule une couche très peu épaisse de notre film liquide était intéressée par le phénomène de diffusion dans notre dispositif expérimental. On peut alors considérer la vitesse u comme constante :

$$u = U_0 = \frac{1}{2} \frac{g \sin \alpha}{\nu} h^2 \quad (9)$$

Cette valeur est un maximum pour u , elle varie donc peu en fonction de y , dans un petit domaine.

Réaction chimique

Lorsque le constituant que nous considérons

disparaît par réaction chimique dans le milieu dans lequel il diffuse l'analyse se complique. Appelons v , la vitesse de réaction. C_1 , étant toujours la concentration du soluté dissous *physiquement*, (6) devient :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} - v \quad (10)$$

La soluté, que nous venons de considérer, disparaît par réaction sur un solvant contenu initialement dans la phase liquide. Appelons C_2 la concentration de ce dernier. Il disparaît, lui aussi, à une vitesse v' .

Il y a donc naissance d'un phénomène de diffusion, sous l'action des différences de concentration en solvant, en divers points du liquide. On peut donc écrire l'équation de la diffusion du solvant, en appelant D_2 son coefficient de diffusion :

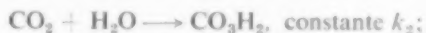
$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} - v' \quad (11)$$

C'est la résolution du système de ces deux équations aux dérivées partielles, (10) et (11), qui donnera la solution du problème.

L'étude analytique de la diffusion avec réaction chimique a été faite dans certains cas par divers auteurs [15, 16, 17, 18]. Nous sommes, pour notre part, en présence d'une réaction irréversible du deuxième ordre. KISHINEVSKY [19], SHERWOOD et PIGFORD [18], ont abordé cette étude. Mais il est impossible de résoudre de façon systématique une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre, non linéaire.

Nous avons donc été contraints de nous appuyer sur des hypothèses simplificatrices. Ces approximations nous ont paru justifiées par les quelques essais de calcul que nous avons pu effectuer sur une calculatrice électronique.

Le problème se pose de la façon suivante :



on peut admettre que seule la première réaction intervient.

La comparaison de k_1 , avec les coefficients de diffusion des particules considérées, montre que la vitesse de réaction est très grande devant la

diffusion, même pour des concentrations faibles en ions OH^- .

Dans le système (10) et (11); les grandeurs v et v' deviennent :

$$v = v' = k_1 (\text{OH}^-) (\text{CO}_2) = k_1 C_1 \cdot C_2 \quad (12)$$

d'où

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} - k_1 C_1 \cdot C_2 \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} - k_1 C_1 \cdot C_2 \quad (14)$$

Avec comme conditions aux limites :

$$(1e) \quad t = 0, \quad y > 0 : \quad C_2 = C_2^0, \quad C_1 = 0$$

$$(2e) \quad t > 0, \quad y = 0 : \quad C_1 = C_1^0, \quad C_2 = 0$$

$$(3e) \quad t > 0, \quad y \rightarrow \infty : \quad C_1 = 0, \quad C_2 = C_2^0$$

C_1^0 étant la concentration interfaciale en CO_2 dissous.

C_2^0 étant la concentration initiale en ions OH^- .

La première condition exprime simplement que le liquide qui arrive au début du plan incliné n'a pas absorbé de gaz carbonique et qu'il est homogène, avec une concentration C_2^0 en ions OH^- .

La deuxième condition revient à admettre l'existence d'une concentration constante en gaz carbonique dissous, à la surface du film liquide. Comme la plupart des auteurs, nous posons que sa valeur est celle de la concentration en gaz carbonique en équilibre avec la phase gazeuse. Cette hypothèse se justifie dans le cas d'un régime permanent, et c'est la seule qui permette un calcul numérique. Elle se justifie également par les résultats obtenus.

La troisième condition assimile le film liquide de nos expériences à une couche de profondeur infinie. Nous avons fait des prélèvements de solution, au fond de la couche liquide, le long du plan incliné, qui ont montré que cette hypothèse était justifiée. La composition du liquide, dans cette région, a toujours été trouvée égale, aux erreurs d'expérience près, à la concentration initiale. De plus, par le calcul, on peut déterminer la fraction du film liquide touchée par le phénomène de diffusion; dans les conditions où nous avons travaillé, on constate qu'elle est très faible devant l'épaisseur du film.

Ces considérations justifient enfin une dernière approximation, que nous avons indiquée plus haut : nous prendrons comme vitesse de la zone de diffusion, une valeur constante, égale à la vitesse superficielle du film.

Dans le cas où la vitesse de réaction est très grande, $k_1 \rightarrow \infty$, la valeur, C_m , de la concentration moyenne en CO_2 du liquide qui sort du plan incliné est alors donnée par la relation :

$$C_m = 3 \frac{C_1^\circ}{h} \sqrt{\frac{D_1}{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\text{erf}(m/\sqrt{D_1})} \quad (15)$$

où m est défini par :

$$C_1^\circ \sqrt{D_1} \frac{e^{-m^2/D_1}}{\text{erf}(m/\sqrt{D_1})} = C_2^\circ \sqrt{D_2} \frac{e^{-m^2/D_2}}{\text{erfc}(m/\sqrt{D_2})} \quad (16)$$

Nous prendrons pour C_1° , la valeur de la concentration du liquide en équilibre avec la phase gazeuse, exprimée en iong/litre de solvant.

L'épaisseur, h , du film liquide et le temps de contact t ,

$$(t = l/U_0)$$

sont connus lorsqu'on connaît le débit, grâce aux relations (3) et (4), l , étant la longueur du film liquide.

Nous pouvons donc déterminer expérimentalement la quantité, que nous appellerons Φ ,

$$\Phi = \frac{C_m}{C_1^\circ} \cdot \frac{h \sqrt{U_0}}{\sqrt{D_1}} \cdot \text{erf}\left(\frac{m}{\sqrt{D_1}}\right) \quad (17)$$

et d'après (16)

$$\Phi = 3 \sqrt{l/\sqrt{\pi}} = 17,0$$

dans nos mesures.

Cette quantité nous servira de test afin de composer les résultats expérimentaux avec la théorie.

VALEURS DES CONSTANTES PHYSICOCHIMIQUES UTILISÉES

I. Solubilité du gaz carbonique

Nous avons pris les valeurs tirées du *Handbook of Chemistry and Physics* 37^e édition, p. 1608 et 1606 (Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio), pour la solubilité du CO_2 dans l'eau.

II. Coefficients de diffusion

(1) Gaz carbonique, coefficient D_1 . Nous avons pris la valeur donnée par WILKE [20] $1,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 18°C , dans l'eau.

(2) Ions OH^- , coefficient D_2 . D'après les travaux de JANDER [21], le coefficient de diffusion de ions OH^- dans l'eau est $3,04 \text{ cm}^2/\text{jour}$ à 10°C $4,43 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 20°C .

On considère ici le coefficient de diffusion des ions OH^- seuls puisque la concentration en ions Na^+ reste constante (cf. ROBINSON et STOKES [22].)

(3) Influence de la température. On a pris la formule $D\mu/T = C^{\text{te}}$ pour faire les corrections de températures.

(4) Influence de la concentration. On a généralement opéré avec des solutions diluées et nous n'avons fait que la correction due à la variation de viscosité $D\mu = C^{\text{te}}$.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

1. Le gaz utilisé était du CO_2 pur et l'expression de "contrecourant" signifie simplement que ce gaz circulait en sens inverse du liquide absorbant, afin d'éviter si nécessaire, la concentration de l'interface en impureté éventuelle et de renouveler le CO_2 absorbé.

2. La température était la température ambiante (voisine de 15°C).

3. La pression était la pression atmosphérique.

RESULTATS OBTENUS

Nous avons fait varier les paramètres suivants au cours de nos mesures :

- (1) Le débit gazeux,
- (2) La concentration initiale en soude,
- (3) Le nombre de Reynolds,
- (4) La présence ou non d'agents tensio-actifs,
- (5) L'inclinaison du plan.

Dans les tableaux (1 à 3), figurent les résultats obtenus.

On constate un bon accord en général avec les prévisions théoriques. Cependant, lorsque la concentration en soude augmente il y a une diminution de la vitesse d'absorption qui peut être due à une diminution du coefficient de diffusion de ions OH^-

Tableau 1. Influence de la concentration initiale en soude

No	CO ₂	Na ⁽¹⁾	Re	$\phi^{(2)}$	α
10	0,0153	0,0158	1521	17,1	2
4	0,0180	0,0192	1620	18,0	2
B	0,0246	0,0258	1575	18,0	2
C	0,0415	0,0430	1570	17,9	2
E	0,0991	0,0120	1530	16,3	2
A	0,1244	0,1283	1510	15,1	2
D	0,288	0,298	1310	14,6	2
F	0,439	0,443	1570	14,9	2
11	0,0161	0,0174	2267	16,7	4
B	0,0246	0,0258	2340	16,0	5
A	0,1244	0,1283	2190	14,8	5

(1) Concentration en Na⁺, en ion/l.(2) La grandeur ϕ est définie par l'équation (17) et calculée d'après les valeurs expérimentales C_m .

dans les solutions de concentration supérieure à 0,1 M, (cf. JANDER et SPANDAU [23, 24, 25]).

On constate de plus qu'en présence de teepol, l'absorption est plus faible que prévue. Enfin lorsque le temps de contact diminue (forte inclinaison) la vitesse d'absorption diminue également.

Afin de préciser l'influence du temps de contact nous avons transformé l'expression (17) et calculé

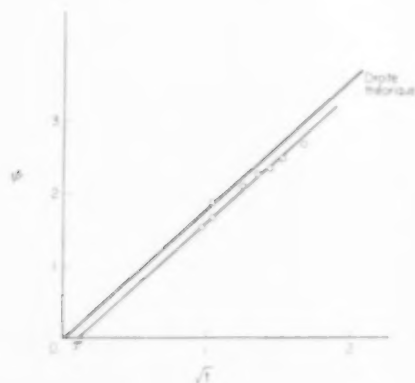


FIG. 1. Les résultats obtenus en faisant varier les débits liquides et les inclinaisons du plan incliné au cours d'une même mesure, tous les autres facteurs étant les mêmes.

○ Mesures no. E.

Tableau 2. Influence du nombre de Reynolds

No	Re	$\phi^{(1)}$	α
13	770	16,8	1
13	784	16,4	1
13	800	17,3	1
13	897	17,5	1
13	1-024	18,0	1
13	1-109	18,5	1
13	1-123	18,3	1
13	1-396	18,6	1
10	917	16,4	2
10	919	16,3	2
10	1-038	16,7	2
10	1-126	17,1	2
10	1-233	17,1	2
13	1-352	17,7	2
10	1-356	17,1	2
10	1-521	17,1	2
C	1-570	17,9	2
4, 2, 3,	1-620	17,5	2
13	1-710	17,7	2
10	1-714	17,2	2
C	1-840	18,3	2
13	2-025	18,2	2
10	2-050	16,9	2
C	2-220	19,2	2
10	2-348	17,0	2
C	2-780	19,7	2
C	3-620	21,0	2
11	2-267	16,7	4
11	2-650	16,75	4
11	2-816	17,0	4
11	3-110	17,4	4
11	3-125	17,5	4

(1) Voir note (2) du tableau no. 1.

la grandeur ψ proportionnelle à la quantité de gaz carbonique absorbée par le liquide,

$$\psi = \frac{\phi}{\sqrt{U_0}} = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (18)$$

Dans le tableau 4 sont portées les valeurs de ψ en fonction de \sqrt{t} , et les valeurs trouvées sont portées sur les figures 1, 2 et 3. On constate, sur les courbes, un bon accord entre les mesures et les prévisions théoriques.

Si on joint des points correspondant à des nombres de Reynolds égaux, mais à des temps de

Tableau 3. Influence de l'inclinaison du plan

No	Re	$\psi^{(1)}$	α
7	1-839	16,05	2
7	1-839	15,7	2
7	1-839	15,2	5
8	1-716	16,0	2
8	1-716	16,2	3
8	1-716	15,7	4
8	1-716	16,3	5
8	1-716	15,6	7
13	1-350	18,65	1
13	1-390	17,2	2
E	2-775	16,6	2
E	2-775	17,8	5
E	2-775	15,9	7
E	2-775	15,3	10

(1 voir note (2) du tableau no. 1.

contact différents, on remarque que les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ceci est très net dans le cas de l'expérience no. 7, lorsque du teepol est ajouté à la solution. De plus, il faut atteindre des nombres de Reynolds très supérieurs à 2000 pour trouver des points situés au-dessus de

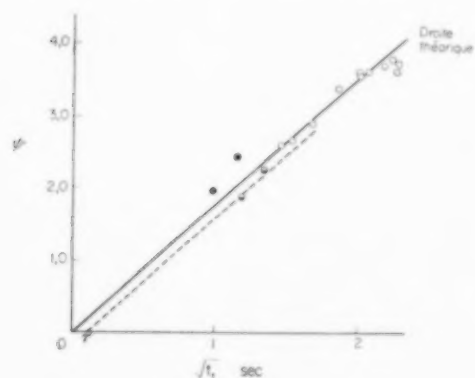


FIG. 2. Les points obtenus au cours de trois séries de mesures différentes, au cours desquelles les inclinaisons du plan incliné ont été modifiées.

- Mesures no. 13
- ◐ Mesures no. B
- Mesures no. C

Tableau 4. Vitesse d'absorption en fonction du temps de contact

No	Re	$\psi^{(1)}$	\sqrt{t}	α	Remarques
E	2-780	1,50	0,985	10	Ces mesures, E sont reportées graphiquement sur la Fig. 1.
E	2-772	1,65	1,04	7	
E	2-772	1,86	1,05	5	
E	2-772	2,07	1,25	2	
E	2-220	2,22	1,35	2	
E	1-847	2,33	1,45	2	
E	1-560	2,45	1,53	2	
E	1-530	2,68	1,65	2	
B	2-310	2,28	1,34	2	Les mesures B, C, 13 sont reportées sur la Fig. 2.
B	2-340	1,87	1,17	5	
C	3-620	2,40	1,15	1	
C	3-620	1,98	1,00	2	
13	1-109	3,65	1,98	1	
13	1-123	3,61	1,98	1	
13	1-396	3,40	1,83	1	
13	1-352	2,92	1,66	2	
13	1-710	2,70	1,53	2	
13	2-025	2,61	1,44	2	
8	1-716	1,955	1,26	2	Les mesures 8 et 7 sont reportées sur la Fig. 3.
8	1-716	2,15	1,32 ⁽²⁾	3	
8	1-716	2,14	1,37	4	
8	1-716	2,32	1,44	5	
8	1-716	2,49	1,50	7	
7	1-839	2,05	1,36	2	
7	1-839	2,40	1,51	5	

 (1) la valeur de ψ portée dans ce tableau est calculée d'après l'équation (18).

(2) écart dû au mauvais écoulement du film liquide.

la droite théorique, pour des temps de contact assez courts.

Ces phénomènes s'expliquent si on admet l'existence d'une résistance superficielle, ou résistance à l'adsorption du gaz. Le temps de relaxation τ , qui se manifeste au début du phénomène, correspond au temps pendant lequel la surface se sature en gaz adsorbé. Dans le cas où nous trouvons, la résistance à l'adsorption est beaucoup plus faible que celle qui est due à la diffusion et la capacité, que représente la surface, est rapidement chargée. Ensuite, seule la diffusion limite la vitesse

du transfert de matière et on trouve une courbe qui a la même pente que la droite théorique qui suppose une résistance superficielle nulle et le régime permanent établi au temps 0.

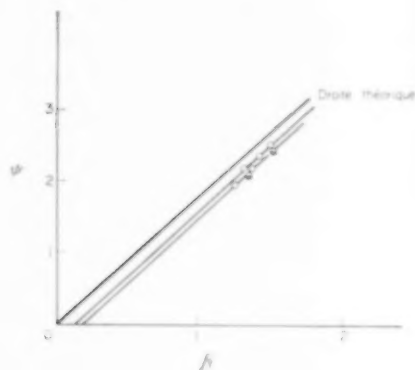


FIG. 3. Les résultats des essais numérotés 8 qui ont été faits avec une solution contenant des traces de teepol et des essais no. 7, faits avec une solution à 0,05 % de teepol en volume.

○ Mesures no. 8
● Mesures no. 7

D'après nos mesures, cette constante τ , est de l'ordre de 0,3 sec, pour les solutions sans teepol, et, comprise entre 0,3 et 0,4 sec, pour celles qui en contiennent. Ces nombres ne sont que des ordres de grandeur sans précision, nos mesures n'ayant pas été faites dans l'intention de déterminer la valeur de τ .

On peut donc dire que:

(1) Pour des nombres de Reynolds compris entre 0 et 2000, les mesures d'absorption de gaz carbonique par des films liquides de solutions de soude, concordent à 5 pour cent près, avec le schéma théorique suivant: diffusion + réaction très rapide devant la vitesse des phénomènes de diffusion, en régime permanent.

(2) Il existe certainement une résistance et une capacité superficielles, qui donnent naissance à une constante de temps. Celle-ci, correspond au temps nécessaire à l'établissement du régime permanent. Dans le cas de l'absorption de gaz carbonique par de la soude (0,02 à 0,4 N), cette constante est de quelques dixièmes de seconde.

Elle ne joue donc un rôle non négligeable, que pour des temps de contacts inférieure à 1 seconde.

CONCLUSION

1. Nous avons obtenu, sans le secours d'agent tensio-actif, des écoulements en films laminaires de 1 mètre de longueur, pour des nombres de Reynolds allant jusqu'à 1500, et, s'écartant peu de ce régime, jusqu'à 2000.

En particulier, nous avons trouvé un bon accord entre les prévisions théoriques et les vitesses superficielles que nous avons mesurées, alors que certains auteurs précédents [26], considéraient que le régime devenait "pseudo-laminaire," pour des nombres de Reynolds supérieurs à 30.

Ces résultats s'expliquent par l'absence de vagues superficielles sur nos films liquides. Les différences avec les résultats antérieurs doivent être attribuées aux précautions que nous avons prises pour réduire au minimum les vagues qui sont responsables des écarts entre la théorie et de nombreuses mesures.

2. Nous avons montré que l'absorption du gaz carbonique pur, par un contre-courant laminaire de solutions de soude 0,02 à 0,1 N, s'explique bien (5 pour cent d'écart maximum), par une diffusion suivie d'une réaction très rapide. Ceci est valable lorsque le temps de contact est suffisamment grand (quelques secondes) pour que l'influence de la résistance superficielle devienne négligeable.

Remerciements—Ce travail a été fait sous la direction de Monsieur le Professeur GIBERT de l'Université de Nancy, que nous remercions vivement.

SYMBOLES ET UNITÉS

b	= demi largeur du plan incliné	cm
c	= concentrations	moles. litres ⁻¹ ou ions g. lit. ⁻¹
C_1, C_2	= concentration en corps 1 (CO ₂) ou 2 (ions OH ⁻)	
C^0	= concentration au temps 0	
C_m	= concentration moyenne	
C^e	= concentration interfaciale	
C_{eq}	= concentration du liquide, en équilibre avec le gaz qui le surmonte	
D_1, D_2	= coefficients de diffusion du corps 1 ou 2, dans le milieu considéré	cm ² . sec ⁻¹
g	= accélération de la pesanteur	cm sec ⁻²
h	= épaisseur des films	cm (ou mm)
J	= vitesse d'absorption	moles sec ⁻¹ cm ⁻²

Absorption avec réaction chimique d'un gaz pur par un liquide en écoulement laminaire

K_1 = coefficient de transfert, en milieu liquide cm sec ⁻¹	v, v' = vitesses de réaction chimique moles Lit ⁻¹ sec ⁻¹
K_1, K_2 = vitesses de réactions chimiques	x, y, z = coordonnées d'un point cm
l = longueur du plan incliné cm	y_i = épaisseur de la couche liquide intéressée par le phénomène de diffusion cm
m = coefficient qui s'introduit dans le calcul de la diffusion avec réaction chimique	α = angle d'inclinaison du plan incliné d'grés d'angle
Q = quantité de gaz absorbée par unité des urface moles cm ⁻²	Γ = débit en volume, par largeur mouillée cm ² sec ⁻¹
Re = nombre de Reynolds sans dim	θ = temps sec
s = fraction de surface renouvelée pendant l'unité de temps sec ⁻¹	μ = viscosité g cm ⁻¹ sec ⁻¹
t = temps sec	ν = viscosité cinématique cm ² sec ⁻¹
T = température K° ou °C	ρ = mass spécifique g cm ⁻³
U_0 = vitesse superficielle du film liquide, au centre du canal cm. sec ⁻¹	τ = temps de relaxation sec
u = vitesse en un point cm. sec ⁻¹	$[A]$ ou (A) = concentration en corps A, en moles (ou iong.) par litre

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VAN KREVELEN D. W. et HOFTYZER P. J. *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* 1949 **68** 221.
- [2] VAN KREVELEN D. W., HOFTYZER P. J. et VAN HOOREN C. J. *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* 1947 **66** 513.
- [3] SCHWORZ W. H., HOESCHER H. E. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1956 **2** 101.
- [4] SHERWOOD T. K. et PIGFORD R. L. *Absorption and Extraction* (2e ed.) p. 54 McGraw-Hill, New York 1952.
- [5] DANCKWERTS P. V. et KENNEDY A. M. *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 1954 **32** 49.
- [6] WHITMAN W. G. *Chem. Metall. Engng.* 1923 **29** 146.
- [7] LEWIS W. K. et WHITMAN W. G. *Industr. Engng. Chem.* 1924 **16** 1215.
- [8] PERRY J. H. *Chemical Engineering Handbook* (3e ed.) p. 548 et suivants. McGraw-Hill, New York 1951.
- [9] HIGBIE R. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1935 **31** 365.
- [10] DANCKWERTS P. V. *Industr. Engng. Chem.* 1951 **31** 1460.
- [11] KISHINEVSKY M. KH. *J. Appl. Chem. USSR* 1949 **22** no. 11 1173.
- [12] KISHINEVSKY M. KH. *J. Appl. Chem. USSR* 1954 **27** 359.
- [13] VAN KREVELEN D. W. et HOFTYZER P. J. *Chem. Ing. Techn.* 1954 **8-9** 465.
- [14] CRANK J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press 1956.
- [15] DANCKWERTS P. V. *Trans. Faraday Soc.* 1950 **46** 701.
- [16] DANCKWERTS P. V. *Trans. Faraday Soc.* 1950 **46** 300.
- [17] DANCKWERTS P. V. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 456.
- [18] SHERWOOD T. K. et PIGFORD R. L. *Absorption and Extraction* (2e ed.) p. 317. McGraw-Hill, New York 1952.
- [19] KISHINEVSKY K. MH. *J. Appl. Chem. USSR* 1954 **27** 415.
- [20] WILKE C. R. *Chem. Engng. Progr.* 1949 **45** 218.
- [21] JANDER, BLÖHM et GRUTTNER Z. *anorg. Chem.* 1948/49 **258** 205.
- [22] ROBINSON R. A. et STOKES R. H. *Electrolyte Solutions* p. 293. Butterworths Scientific Publications, London 1956.
- [23] JANDER G. et SPANDAU Z. *Phys. Chem.* 1939 **185** 325.
- [24] JANDER G. et SPANDAU Z. *Phys. Chem.* 1940 **187** 13.
- [25] JANDER G. et SPANDAU Z. *Phys. Chem.* 1941 **188** 65.
- [26] FRIEDMAN S. J. et MILLER C. O. *Industr. Engng. Chem.* 1941 **33** 885.

DISCUSSION

Mr. RYPKEMA : La résistance supplémentaire à la frontière des phases ne sont-elles pas dû à la réflexion des molécules gazeuse sur la surface liquide ?

Les temps du contact plus courts en vos expériences sont accompagnés des différences de l'impulsion entre les phases plus grandes.

Donc la change d'échapper d'une molécule gazeuse après une collision semi-élastique avec la surface liquide est plus grande, ainsi la résistance à cette frontière contre pénétration augmente.

Dépendant de l'impulsion ou du caractère élastique de la surface liquide, une molécule gazeuse fait plus ou moins des ricochets avant de pénétrer dans la liquide.

Dr. JAYMOND : Cette explication est très vraisemblable mais les mesures faites ne permettent pas de la vérifier quantitativement.

Professeur SORGATO : L'Auteur a trouvé qu'au moment où le gaz vient de se dissoudre dans le liquide, il se présente une résistance superficielle. Le temps additionnel représente comme une espèce de temps d'induction. Est-ce qu'on a cherché une explication au point de vue moléculaire, dans le sens, par exemple, d'une variation de densité moléculaire ?

Dr. JAYMOND : Une telle explication n'a pas été cherchée. Nous ne signalons ce phénomène que comme une explication possible des résultats obtenus.

Mr. HOFTYZER : Pour le calcul de la vitesse d'absorption on a supposé que la réaction entre le bioxyde de carbone et les ions d'OH se déroule immensurablement rapide. L'erreur qui se produit ainsi sera faible si la vitesse d'absorption ne diffère pas beaucoup de la vitesse d'absorption physique. Il n'était pas possible de calculer la valeur du facteur d'accélération par la réaction chimique (déterminé par $\text{erf}(m/D^{1/2})$) à partir des données publiées. Sauriez-vous dire de quel ordre sera le facteur d'accélération ?

Dr. JAYMOND : Le facteur d'accélération par réaction chimique se calcule à l'aide de la relation

$$C_1^0 \sqrt{D_1} \frac{e^{-m^2/D_1}}{\text{erf}(M/\sqrt{D_1})} = C_2^0 \sqrt{D_2} \frac{e^{-m^2/D_2}}{\text{erf}(M/\sqrt{D_2})}$$

Je n'ai pas ici la valeur exacte de cette fonction pour les diverses conditions expérimentales verticales.

Sur le tableau 1 sont portées les valeurs de C_1^0 et C_2^0 relatifs à un certain nombre de mesures.

Professeur KRAMERS : D'abord je veux féliciter M. Jaymond avec l'accord globale qu'il a trouvé entre la théorie et ses expériences. Cependant je voudrais faire les remarques suivantes :

1. Avez-vous tenu compte du fait que la solubilité de CO_2 diminue si la concentration du soude est augmentée ? Cet effet est d'environ 10% pour une solution de 0,4 gramion/litre.
2. Comme coefficient de diffusion des ions OH^- vous avez pris $4,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. A mon avis c'est une valeur trop élevée, puisqu'il faut tenir compte de la diffusion en même temps des ions CO_3^{--} et des ions de sodium, dont la concentration n'est pas constante. Dans un travail* tout à fait semblable avec des films verticaux une valeur de $2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ a été calculée par nous, et nous a donné un accord très favorable avec l'expérience.
3. Dans les expériences que j'ai justement citées, le temps de contact était 0,7 sec au maximum. Nous n'avons pas trouvé un effet qui serait causé par une résistance de transport superficielle, bien que nous ayons aussi utilisé des matières tensio-actifs pour éliminer les vagues. C'est pour ça que je pense que votre conclusion concernant une telle résistance est un peu hardie.

Dr. JAYMOND : 1. Nous avons mesuré des vitesses d'absorption plus faibles que celles qui étaient calculées sans faire de correction sur la solubilité de CO_2 , dès que les concentrations en ion g/l. des solutions utilisées étaient supérieures à 0,1. Les résultats dont on fait état ici, ont été obtenus avec des solutions de concentration comprise entre 0,01 et 0,03 ion g/l.

2. Nous avons pris pour valeur du coefficient des ions OH^- la valeur se rapportant à la diffusion propre de cet ion en supposant une concentration constante en ions Na.
3. Nous n'avons avancé l'existence d'une résistance interfaciale que comme une explication possible des résultats obtenus, surtout dans le cas des films liquides contenant du Teepol. En effet nous n'avons constaté aucun écart entre les résultats obtenus au cours des mesures d'écoulement faites sur des solutions contenant ou non du Teepol.

* R.A.T.O. Nijssing, R. H. Hendriks and H. Kramers. Absorption of CO_2 in jets and falling films of electrolyte solutions with and without chemical reaction. *Chem. Engng. Sci.* 1959 10 88.

SESSION E
REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN
GAS AND LIQUID (2)

Chairman : Prof. I. SORGATO

Secretary : Ir. K. R. WESTERTERP

VOL.
14
1961

E1. A pilot plant study of the oxidation of cyclohexane with air under pressure

J. W. M. STEEMAN, S. KAARSEMAKER and P. J. HOFTYZER

Staatsmijnen in Limburg Central Laboratory, Geleen (L), Netherlands

Abstract—This paper gives a discussion of a pilot plant study of the oxidation reactor, being the first part of an installation producing cyclohexanone from cyclohexane. After a description of the flow scheme a survey is given of a number of experiments in which the relation between the process variables and the yield is shown. The effect of the major variables, air and cyclohexane feed rates, can be explained in terms of a simplified picture of the oxidation process. The deviations of actual reaction conditions from this idealized picture can largely be taken into account by introducing an empirical term incorporating the residence time. Another factor influencing the yield is the size of the air bubbles. Because of the complicated influences of the reaction conditions on the yield, it is impossible to design the reactor from calculations only.

Zusammenfassung—Gegenstand dieses Berichtes ist eine in einer Versuchsanlage durchgeführte Untersuchung des Oxydationsreaktors, d.h. des ersten Teils einer Anlage, in der auf Basis von Cyclohexan Cyclohexanon hergestellt wird. Nach einer Beschreibung des Fließbilds wird eine Übersicht einer Anzahl Versuche erteilt, die deutlich den Zusammenhang zwischen den Prozessveränderlichen und dem Wirkungsgrad zeigen. Der Effekt der wichtigsten Veränderlichen und zwar der Durchsatzmengen von Luft und Cyclohexan kann mit Hilfe einer vereinfachten Darstellung des Oxydationsprozesses erklärt werden. Den Abweichungen der wirklichen Reaktionsverhältnisse von dieser idealisierten Darstellung kann durch Einführung einer empirischen Grösse, die die Verbleibzeit in sich schliesst, weitgehend Rechnung getragen werden. Ein anderer Faktor, der den Wirkungsgrad beeinflusst, ist die Abmessung der Luftblasen. Infolge der Tatsache, dass die Einflüsse der Reaktionsverhältnisse auf den Wirkungsgrad sehr komplizierter Natur sind, ist es nicht möglich, den Reaktor nur an Hand von Berechnungen zu entwerfen.

Résumé—L'objet de la communication consiste en la discussion de l'étude, effectuée à l'échelle d'usine pilote, d'un réacteur d'oxydation constituant la première partie d'une installation destinée à produire du cyclohexanone à partir de cyclohexane. Après la description d'un schéma on donne un nombre d'essais qui révèlent la relation entre les variables du processus et le rendement. L'effet des variables principales, à savoir les débits de l'air et du cyclohexane amenés, peut être expliqué à l'aide d'une image simplifiée du processus d'oxydation. Les écarts que les conditions réelles de la réaction manifestent par rapport à l'image idéalisée peuvent largement être portés en compte en introduisant un terme empirique qui comprend la durée du séjour. Un autre facteur qui influence sur le rendement est la grandeur des bulles d'air. Par suite des influences compliquées que les conditions de réaction exercent sur le rendement, la mise au point du réacteur à l'aide de calculs seuls est impossible.

INTRODUCTION

WHEN WE are going to develop a chemical process we usually start by studying the kinetics of the process, to find out under what reaction conditions the process may be expected to give optimum results. When the results of such a study are then combined with the results obtained in laboratory apparatus, it is often possible to design a larger plant on the basis of laboratory studies

In other cases such a direct approach to the design of a large plant is impossible, owing to the fact that the kinetics of the reaction are too complicated to make possible the calculation of the optimum

reaction conditions. In those cases, which are frequently encountered in organic syntheses, we have to use a different approach to obtain the data necessary for building a large plant.

In the present report we shall communicate something about the course of the development of a plant for the production of cyclohexanone by the partial air oxidation of cyclohexane. In our opinion this process is a typical example of the organic processes which are so complicated that we cannot use the normal approach. As we shall see later, the kinetics are very involved because of the fact that many radical reactions play a part in it; on the

other hand it is impossible to study the process as a problem of mass transfer only, as the rate of the oxygen absorption appears to be controlled by chemical reactions, and not by the physical absorption itself. Consequently we had to study the process first on a laboratory scale, and afterwards on a pilot plant scale, to obtain the data for the construction of a production plant.

OBJECT OF THE INVESTIGATION

In the process of *cyclohexane*-oxidation, *cyclohexane* is oxidized with air to obtain an oxidation oil containing predominantly *cyclohexanol*, *cyclohexanone* and adipic acid. These compounds can be isolated to be processed farther to adipic acid, caprolactam, and so on.

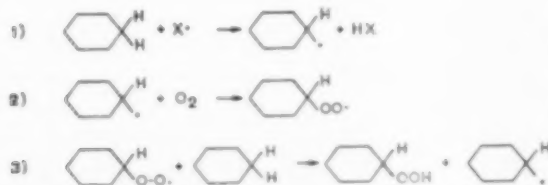
LITERATURE DATA

The chemical literature gives only limited technical information on the oxidation of *cyclohexane* with air. Most of this is found in the patent literature, but its value should not be overestimated; some good examples are however to be found under Ref. [1].

The picture we can derive from it is that the oxidation is mostly carried out at a temperature of 150–160 °C, at 8–10 atm, a small amount of a soluble Co-compound being added as a catalyst.

The liquid phase has to be well stirred while the water formed during the reaction should be removed. In each pass about 10 per cent of the *cyclohexane* is converted to an oxidation oil, while non-converted *cyclohexane* left after the oxidation is separated and fed back.

More is known about the chemistry of the oxidation reaction [2]. The oxidation proves to be a complex of radical reactions which proceed as a chain reaction. A reaction scheme for this process is:



in which X[•] denotes some radical.

If now its stability were high enough, this hydroperoxide might be isolated and be subsequently processed under controlled conditions, giving high yields of *cyclohexanol* as the main product.

The difficulty encountered in the oxidation of *cyclohexane* is that the peroxide is stable in the temperature region where its rate of formation is too low to be of any practical significance (up to 140 °C). However, in the range where the rate of formation is sufficiently high (above 150 °C), the rate of decomposition is so great that almost immediately upon its formation it reacts further to give the end products. This means that controlled decomposition is out of the question, and that besides the desired oxidation product—*cyclohexanol*—other products are formed, among which *cyclohexanone* is useful, whereas the numerous acids such as valeric acid, butyric acid, etc., are less desirable and should be considered as losses. Another complication arising here is that the end products of the oxidation are mostly oxidized more easily than *cyclohexane* itself; this leads to an additional loss in efficiency which will increase with the degree of conversion.

From this information it may be concluded that the oxidation of *cyclohexane* with air can, in principle, never be carried out with 100 per cent efficiency, and also that the efficiency will, in general, decrease with increasing degree of conversion.

LABORATORY EXPERIMENTS

To confirm our preliminary conclusions and to collect further information we started a laboratory investigation of the oxidation reaction.

The batch oxidation of pure *cyclohexane* proved to be a reaction with a long induction period which could be eliminated by addition of previously oxidized product. If, however, the reaction has once started, the O₂-absorption proceeds very rapidly as the number of radicals rises rapidly once the reaction has started. A certain degree of back-mixing is necessary therefore.

The continuous oxidation was studied in a one-stage mixing reactor. The yield in these experiments however, proved to depend to a fairly high degree on the methods of gas dispersion and mixing. Optimum results were obtained at temperatures around 155 °C. At temperature of about 15 °C

below this level the reaction comes to a standstill. Above 170 °C the efficiency drops fairly sharply. The pressure should preferably be such that the heat of reaction can be carried away by the evaporating cyclohexane, i.e. 8–10 atm.

Pressures around 20 atm tend to lower the efficiency. Addition of a Co-catalyst in an oil-soluble form reduces the peroxides concentration. The efficiency of the oxidation at about 10 per cent conversion was about 70 per cent in the batch process against only 63 per cent in the continuous process. This clearly brings out the advantage of a batch procedure. From these laboratory results the following conclusions can be drawn for the designing of larger units:

- (1) A rapid start of the reaction requires a certain degree of back mixing.
- (2) For reasons of efficiency batch-oxidation should be preferred to continuous oxidation.
- (3) The oxidation temperature should be about 155 °C.
- (4) The pressure during oxidation should be such as to enable the oxidation to proceed autothermally.
- (5) The methods of gas dispersion and stirring, and also the rate of liquid throughput have a large effect on the efficiency.

(6) The absorption of oxygen in the liquid proceeds very rapidly.

(7) Addition of a Co-catalyst is desirable for obtaining a low concentration of peroxides.

Our previous view that both the yield of the process and the absorption velocity of the oxygen are controlled by the complex radical reactions is fully confirmed. It proved impossible to correlate the data, so it was necessary to construct a larger continuous unit and proceed with our studies.

DESIGN OF THE TEST INSTALLATION

The test installation in which the studies described in this paper were carried out, was composed of two parts:

- (1) The oxidation unit.
- (2) The cyclohexane recovery unit.

We shall now give a brief description of the two installations, together with an explanation of the choice of the design made on the basis of the known data.

(1) Oxidation unit (Fig. 1)

In this part of the installation the actual oxidation of the cyclohexane takes place. As the efficiency of the oxidation decreases with increasing degree of conversion, a batch process or a piston-flow reactor

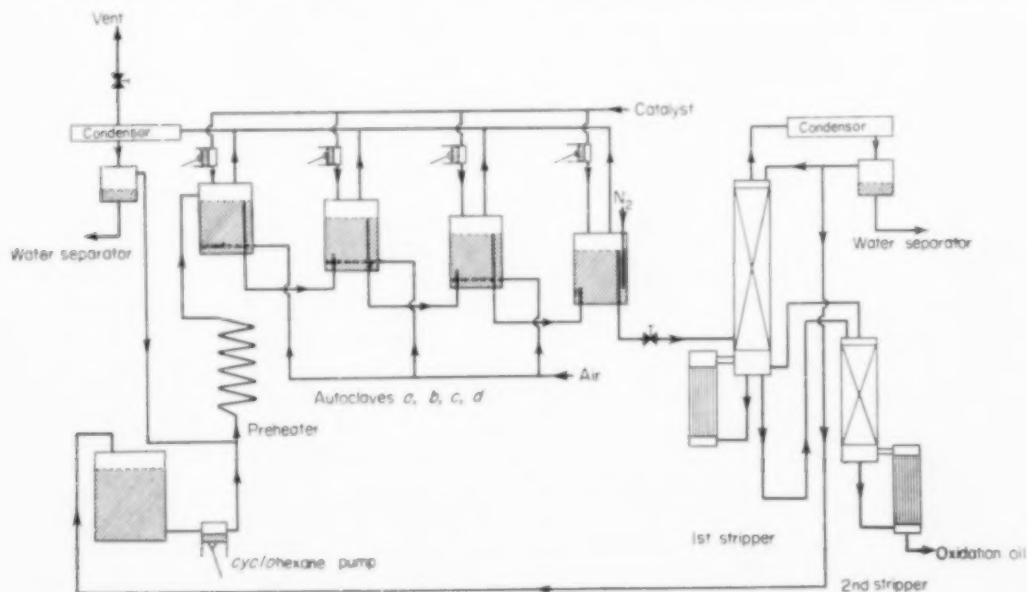


FIG. 1. Scheme of pilot plant.

would actually be the most suitable. For the desired eventual capacity, however, a batch process can hardly be considered because the investment and operational costs are too high. The piston-flow reactor is undesirable because a certain degree of back-mixing is required for starting the reaction. For these reasons it was decided that the oxidation should be carried out in a series of autoclaves. The efficiency increases with the number of autoclaves, but so does the expense. A calculation shows that with three autoclaves arranged in series the economical optimum is reached.

In consequence, the oxidation proper is carried out in three autoclaves with an effective volume of about 35 l. each. The autoclaves are provided with water jackets that can be brought under nitrogen pressure. Variation of the nitrogen pressure makes it possible to vary the boiling point of the water and thus control the delivery and absorption of heat by the autoclaves. For this purpose the water baths are provided with a reflux condenser and an electrical heating jacket. Each autoclave contains a gas-dispersion element and a stirrer. The reaction off-gases are fed to a cooler where the evaporated *cyclohexane* is condensed. The condensed *cyclohexane* is added to the feed whereafter the combined flow passes via a pre-heater to the first autoclave. The water separated from the condensed *cyclohexane* is drained off. Each autoclave is provided with a feed pump by means of which a highly diluted solution of Co-oleate in *cyclohexane* can be supplied to the autoclave. The oxidized *cyclohexane* issuing from the three autoclaves goes to a buffer autoclave, and thence to the *cyclohexane* recovery installation.

(2) *Cyclohexane recovery installation*

In this installation the product containing about 10 per cent oxidation oil is separated into an oxidation oil with < 1 per cent *cyclohexane* and pure *cyclohexane*. Because of the required separation and the composition of the oxidation product one should not try to carry out this separation in one column; therefore, two columns arranged in series are used for the purpose.

The separated *cyclohexane* is fed back to the oxidation unit; the oxidation oil is stored for further processing.

PROGRAMME OF THE INVESTIGATION

The laboratory investigation has shown that in the *cyclohexane* oxidation two types of variables are important:

- (a) The reaction conditions: temperature, pressure, etc.
- (b) The contact conditions: gas dispersion, stirring, etc.

(a) *Reaction conditions*

Five variables can be chosen at will: temperature, pressure, *cyclohexane* and air feed rates and the catalyst feed rate. The ranges within which these can be varied are rather limited as has appeared already from the laboratory investigation and also on account of technological considerations.

(1) *Temperature*. The lower temperature limit is 130–140 °C. Below this temperature the reaction comes to a standstill. A maximum temperature really does not exist; the temperature is limited by the *cyclohexane* vapour pressure (see under b). The optimum temperature is 155–160 °C. Below 155 °C the efficiency drops fairly sharply. Above 160 °C the efficiency also decreases, although at a slow rate.

(2) *Pressure*. The working pressure is determined by the condition that the heat of reaction is to be carried away with the evaporating *cyclohexane* (autothermic oxidation). At a reaction temperature of 155–160 °C the pressure amounts to 8–9 atm depending on the heat losses of the installation.

(3) *Air and cyclohexane feed rates*. These variables could be varied within wide limits: the air from 7 to 17 m³ n.t.p./hr, the *cyclohexane* from 50 to 125 l/hr. In all our experiments the autoclaves received equal amounts of air. This distribution was not studied further as it appeared to be already nearly optimal.

(4) *Catalyst feed rate*. The catalyst for the decomposition of the peroxides was supplied in minimum amounts. Normally, cobalt octoate was used in amounts of 0.5 to 2.5 p.p.m. If the amount of Co supplied is so large that the peroxide is decomposed at a sufficiently fast rate so that the product discharged from the buffer autoclave does not contain any peroxides, a further addition has little effect on the ultimate efficiency.

(b) *Contact conditions*

The air was dispersed in two different ways, viz. by means of grids provided with nozzles of 0.2 mm diameter and by means of turbo stirrers. The gas dispersion is, however, also influenced by the agitation in the liquid phase, which was effected in several ways. We used three types of stirrers: magnetic stirrers of the Hofer type, turbo stirrers and several types of propeller stirrers. In other runs no stirring at all was used.

EXECUTION OF THE INVESTIGATION

To study the effects of the above variables on the efficiency and the operation of the oxidation unit, we performed some thirty series of experiments. In each series the contact and reaction conditions were kept constant. The results of these operation periods (each about one week) are compiled in Tables 1 and 2.

The series of experiments have been subdivided into five groups. In each group the contact conditions, i.e. gas dispersion and stirring were kept constant whereas the feed rates (i.e. in fact the residence time and the degree of conversion) were varied to study the effects of these variables.

Calculation of some important figures

(1) *Efficiency*. By the efficiency of the oxidation is understood:

$$E = \frac{\text{moles of cyclohexanol} + \text{cyclohexanone}}{\text{moles of oxidized cyclohexane}} \times 100 \text{ per cent}$$

(2) *Degree of conversion*. By degree of conversion is understood:

$$C = \frac{\text{production of oxidation oil in kg/hr}}{\text{feed of cyclohexane in kg/hr}} \times 100 \text{ per cent}$$

The degree of conversion therefore is not expressed in mol-% but in weight-%, because this unit can be more easily measured on the installation.

With reasonable accuracy we may state that conversion in mol-% = 0.9 conversion in weight-%.

(3) *Residence time*. The calculation of the average time of the cyclohexane in the autoclaves is rather complicated, because all of the cyclohexane that has evaporated from the autoclaves is fed back

to the first autoclave with the result that the residence time in this autoclave is greatly reduced. The complications are illustrated by the following example.

At a cyclohexane feed rate of 100 l/hr and an air feed rate of 13.3 m³ n.t.p./hr about 12 l. of cyclohexane are oxidized hourly. The autoclave volume is about 100 l. This means that if the cyclohexane is fed back to the autoclave, where it evaporated from, the residence time is 1 hr, i.e. 20 min in each autoclave. If we suppose now that, say, 25 l. cyclohexane/hr evaporate in each autoclave, it follows that 175 l/hr is added to the first autoclave, 150 l/hr to the second, 125 l/hr to the third and 100 l/hr to the buffer autoclave. The residence times then become 0.22 hr for the first, 0.27 hr for the second and 0.33 hr for the third autoclave, all in all therefore 0.82 hr, instead of 1.0 hr. The degree of conversion in the first and second autoclaves is also reduced: in the first by about 35 per cent and in the second by about 20 per cent as compared with the conversion achieved without feed-back of the condensed cyclohexane to the first autoclave.

DISCUSSION OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

The experimental results given in Table 1 show the influence of several variables on conversion and efficiency. Instead of summing up these influences separately we prefer to discuss the results on the basis of empirical relationships for conversion and efficiency. The general form of these relationships can be predicted from the characteristics of the process, without there being a need for a detailed knowledge of the kinetics.

Temperature and pressure being kept constant, the primary variables involved are the cyclohexane feed rate C (l/hr) and the air feed rate A (m³ n.t.p./hr). It has been observed that in all the experiments the oxygen contained in the air feed is nearly completely absorbed. Therefore, the conversion must be a function of the air/cyclohexane feed ratio: A/C . Fig. 2 shows that the experimental results are in good accordance with this conclusion.

The conversion is not quite proportional to the A/C ratio. This is because the efficiency decreases with increasing conversion and the undesired by-products have a higher oxygen consumption per mole of cyclohexane. It was found that the

Table I

Group no.	Series	Cyclohexane feed (l/hr)	Air feed (nm ³ /hr)	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Conversion (% wt)	Oxidation oil analysis			C/A (l/nm ³)	T _r (hr)	Efficiency	Calculated efficiency
							Anol (% wt)	Anon (% wt)	Anol + anon (% wt)				
I	2	125	13.7	155	8.5	10.2	47.8	27.4	75.2	9.12	0.67	75.7	74.4
	3	125	9.9	-	-	8.1	49.8	27.4	77.2	12.6	0.73	77.3	77.5
	4	100	16.2	-	-	14.3	40.8	29.6	70.4	6.15	0.78	71.1	70.9
	5	100	13.3	-	-	11.9	42.5	29.7	72.2	7.51	0.82	72.9	73.0
	6	100	9.9	-	-	9.6	47.9	28.7	76.6	10.1	0.84	76.4	76.1
	7	75	16.2	-	-	17.8	37.0	30.9	67.9	4.63	0.97	69.4	69.2
	8	75	13.3	-	-	15.1	39.4	31.2	70.6	5.64	1.03	71.2	71.2
	9	75	9.9	-	-	12.0	43.9	30.4	74.3	7.57	1.07	75.6	74.3
	10	50	13.3	-	-	22.4	38.4	30.3	68.7	3.76	1.42	70.2	69.3
	11	50	9.9	-	-	17.3	41.3	31.0	72.3	5.05	1.53	72.8	72.4
	12	50	6.6	-	-	12.3	44.1	31.3	75.4	7.58	1.63	75.3	76.8
II	13	100	13.3	-	-	12.2	47.0	25.8	72.8	7.51	0.81	72.8	72.9
	14	100	9.9	-	-	9.5	49.6	25.8	75.4	10.1	0.84	75.4	76.2
	15	75	9.9	-	-	12.4	46.5	27.3	73.8	7.57	1.07	74.5	74.2
	16	50	9.9	-	-	14.2	36.8	31.6	68.4	5.05	1.53	69.5	72.4
	17	150	6.6	-	-	12.2	49.5	27.2	76.7	7.57	1.63	76.5	76.8
III	18	100	13.7	-	-	12.4	40.5	29.3	69.8	7.25	0.81	71.0	72.6
	19	100	9.9	-	-	9.2	45.5	29.3	74.8	10.1	0.84	74.9	76.2
	20	100	6.6	-	-	6.9	48.2	28.6	76.7	15.0	0.89	76.5	79.6
	21	100	13.7	-	-	11.2	41.3	31.1	72.6	7.25	0.81	73.0	72.6
IV	22	100	9.9	-	-	9.0	45.7	30.0	75.7	10.1	0.84	75.5	76.4
	23	100	6.6	-	-	6.7	49.4	30.1	79.5	15.0	0.89	79.0	80.6
	25	100	13.7	-	-	12.2	39.2	28.8	68.0	7.25	0.81	69.3	72.6
V	26	100	9.9	-	-	9.5	44.6	28.1	72.7	10.1	0.84	73.0	76.2
	27	100	6.6	-	-	7.3	46.8	27.8	74.6	15.0	0.89	75.0	80.6
	28	100	13.7	-	-	12.6	39.4	28.7	68.1	7.25	0.81	69.0	72.6
	29	100	6.6	-	-	7.2	46.3	27.6	74.3	15.0	0.89	74.5	76.4

Table 2

Group no.	Air dispersion by means of	Stirring of the liquid by	% O ₂ in vent gas	Efficiency drop %
I	Grid	Hofer stirrer*	0.5-1.0	0
II	Grid	No stirring	2-4	0†
III	Grid	Propeller stirrer	0.5-1.0	1-2
IV	Grid	Propeller stirrer and draught tube	1.0-2.0	0.0-5
V	Turbo stirrer	Turbo stirrer	0.05-0.3	2-3

*The Hofer stirrer consists of a number of conical plates attached to a central tube and moving up- and downward. With this device the residence time of the gas bubbles in the liquid is much longer than with a rotating stirrer. Therefore, the O₂-figures are not suitable as a measure of the bubble diameter.

†Unstable operation.

correlation between conversion and A/C can be described by the formula

$$\text{conversion} = \frac{A/C}{0.8 + 2.3A/C} \times 100 \text{ per cent}$$

The curve in Fig. 2 has been plotted in accordance with this formula.

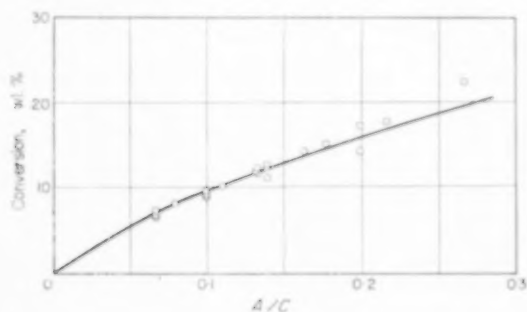


FIG. 2.

The efficiency may be expected to decrease if the conversion increases. As this is the result of an increasing A/C ratio, the efficiency will decrease with increasing A/C ratio.

The empirical formula for the conversion given above leads to a correlation between efficiency and A/C ratio, which has the general form:

$$\text{efficiency} = \frac{p + q(A/C)}{r + s(A/C)}$$

When we tried to correlate the experimental data by means of an empirical formula of this form, we

found that two more variables had to be taken into account. These are:

- The residence time of the liquid in the reactor.
- The method of gas dispersion and stirring.

The effect of the residence time T_r could be accounted for by adding a term containing T_r to the above efficiency formula. If the empirical constants are incorporated as well the formula becomes:

$$\text{efficiency} = \frac{1 + 4.35(A/C)}{1.13 + 8.7(A/C)} \times 100 + 4.5 T_r$$

(T_r between 0.7 and 1.6 hr).

This formula has been plotted in Fig. 3, where the curves give the efficiency as a function of A/C

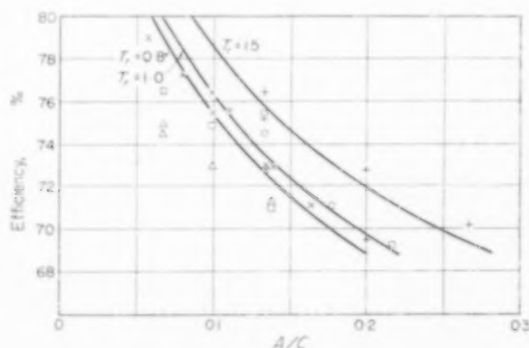


FIG. 3.

Group	T_r	Group	T_r
x I, II, IV	0.8	□ III	0.8
o I, II	1.0	△ V	0.8
+ I, II	1.5		

for constant values of T_r . The correlation proves to be in good agreement with the experimental results of groups I, II and IV, which are also plotted in Fig. 3.

There is, consequently, experimental evidence of an increase in efficiency with increasing residence time. The same phenomenon was also observed in laboratory experiments using batch oxidation and continuously operating reactors. The authors did not find a satisfying explanation for this phenomenon.

The same effect of the residence time was observed in experiments in which the cyclohexane evaporating from the second and third reactor was recycled to the reactor from which it had evaporated whereas normally the cyclohexane is recycled to the first reactor. This was done for the purpose of diluting the contents of the first reactor. The lower degree of conversion thus obtained was expected to lead to a higher efficiency. However this effect was practically non-existent. For instance, if in normal operation the conversion was 4 per cent–8 per cent–12 per cent, recycling all of the evaporating cyclohexane to the first reactor changed the conversion to 2½ per cent–6 per cent–12 per cent. It was expected that the efficiency, being 71.5 per cent under normal operation, would in accordance with this change in conversion increase to 74 per cent. In practice only 72 per cent efficiency was observed. This may be due to the shorter residence time in the first and second autoclaves, resulting from the changed recycle scheme.

The results of groups III and V of the experiments, which are also plotted in Fig. 3, do not agree with the correlation found to be valid for groups I, II and IV, but show a lower efficiency. This effect appears to be due to the method of gas dispersion and stirring of the liquid. In Fig. 4 the experimental results showing the effect of gas dispersion on efficiency have been plotted in a different way. A survey of the five groups of experiments is given in Table 2.

In those groups of experiments for which the lowest efficiencies were found the method of gas dispersion gave rise to the formation of bubbles of small diameter. This is also indicated by the figures for the oxygen absorption efficiency given in Table 2. The experiments in which a turbo

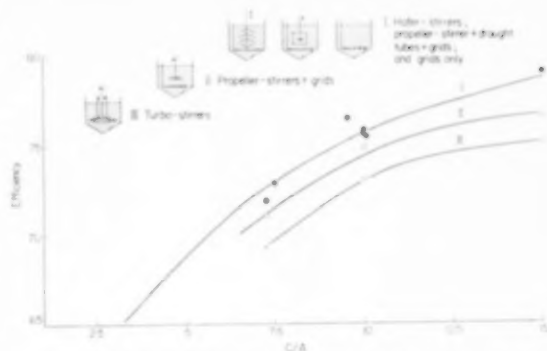


FIG. 4. Effect of stirring and gas dispersion.

stirrer was used (group V) show the highest oxygen absorption efficiency and the lowest reaction efficiency which is in accordance with the observation that this type of stirrer produces very small gas bubbles.

At first sight the assumption that small bubble diameters cause low efficiencies might seem paradoxical, as the interfacial area increases with a decrease in bubble diameter. A similar effect, however, also for an oxidation process, has been cited by GRASSMANN [3].

For a qualitative explanation, we should first of all pay attention to the rate of oxygen absorption. The high efficiency of this absorption shows that the absorption rate is much higher than the value corresponding to the physical mass transfer coefficient in the liquid. Obviously we are concerned with absorption combined with a rapid chemical reaction, in which case the absorption rate is proportional to the oxygen concentration in the gas bubble, but independent of the nature of the liquid interface. The concentration of oxidation products, however, will depend on the ratio of chemical reaction rate and transport rate to the bulk of the liquid; the latter being proportional to the mass transfer coefficient.

Now it is known that the mass transfer coefficient for large bubbles is very much higher than for small bubbles. It has been observed [3] that as large bubbles move through a liquid interfaces are continuously renewed, whereas in the case of small bubbles the interfaces are carried along as "elastical shells". This means that the effect of the larger interfacial area obtained with small bubbles may

be more than compensated by the effect of the lower coefficient of mass transfer, resulting in a higher concentration of reaction products in the vicinity of the interface. This higher conversion corresponds to a lower efficiency.

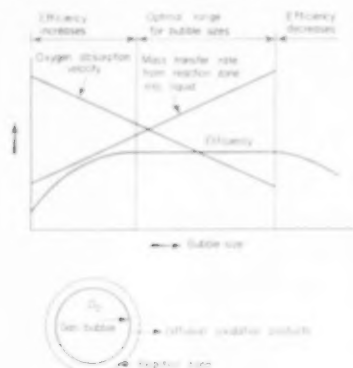


FIG. 5. Effect of bubble size on efficiency.

In this way it may be explained that the use of stirring devices producing large bubbles results in high efficiencies. The results of group II show, however, that the absence of any stirring does not result in an extremely high efficiency.

SUMMARY OF THE RESULTS OF THE PILOT PLANT INVESTIGATIONS

Using the results of the laboratory work we built a pilot plant to investigate in greater detail the problems that had arisen in the laboratory. The results of this pilot-plant investigation will be summarized here in a few points, after which a discussion will be given of the design of the production plant and the problems involved in this work.

- (1) Semi-empirical correlations for the degree of conversion and the efficiency of the oxidation were drawn up. The parameters used were C/A and T_r .
- (2) Reduction in size of the air bubbles was observed to effect in general a decrease in efficiency. The diameter of the air bubbles could not be measured, however.
- (3) Stirring of the liquid phase is desirable if a reaction system of stable operation is to be obtained.
- (4) The separation of the oxidation oil from the non-converted cyclohexane proved well feasible with two distillation columns.

- (5) Fouling of the apparatus owing to gum formation, etc., did not occur to a great extent when the process was carried out with certain precautions.

By the side of general information, we obtained much practical experience that will be valuable in the designing of a production plant. It would carry us too far to discuss these details here.

THE DESIGN OF A LARGER PLANT

The object we had in mind in carrying out the investigation described above was, of course, to obtain sufficient information to enable us to design a larger plant.

The principal factors playing a part in the dimensioning of an installation of this type, viz. the cyclohexane/air ratio and the residence time, were described in an efficiency formula. Some other factors that have to be taken into account are gas dispersion, stirring and catalyst feed. The question now is whether this knowledge is sufficient to determine fully the design of the reactors.

In the designing of the plant two stages are distinguished:

- (1) The choice of optimum economic reaction conditions.
- (2) The designing proper of the reactors.

(1) The choice of optimum economic reaction conditions

In designing an installation such as the one for the oxidation of cyclohexane with air, in which a lowering of the degree of conversion and an increase of the residence time effect an increase in efficiency, economic factors play an important part. Starting from the above mentioned relations between efficiency on the one hand and conversion and residence time on the other, we calculated the cost price of the cyclohexanone for a number of different cases. The factors that were taken into account in this calculation included:

- (i) capital costs (depreciations, interests, etc.);
- (ii) the cost of recycling the cyclohexane (steam cost, etc.);
- (iii) the cost of processing the oxidation oil to cyclohexanone;
- (iv) cyclohexane losses (e.g. in the distillation condenser);
- (v) the desired return on invested capital;

- (vi) the cost of the *cyclohexane*, electric power, nitrogen, compressed air and other auxiliaries used in the process.

The detailed results of these calculations will not be discussed here, as they depend to a large extent on the prices of starting and auxiliary materials, which differ from one company to another. The minimum cost price is attained at conversion degrees between 7 and 10 per cent.

(2) The design of the reactors

From the study of the optimum economic reaction conditions the effective volume of the reactors and the *cyclohexane* and air feed ratios to be used have become known. On the basis of these data the technical reactor will now have to be designed. The study of the reaction conditions also taught us something which has already been remarked before, viz. the preferability of an installation with three reactors in series to any other type of installation.

The problems to be solved in designing the reactors are: gas dispersion, stirring and reactor shape. On these points we really do not possess any more than some qualitative information. The height of the liquid over the gas dispersion elements need not be greater than about 50 cm. The gas bubbles should not be too small if a high efficiency is to be obtained. Quantitative information on this point we do not possess. Direct measurement of gas bubble diameters is not practicable, owing to the nature of the process (think of pressure, temperature and fire hazard). Neither can we calculate the diameters from the size of the openings in the gas dispersion elements, owing to our ignorance of the physical constants of the liquid film surrounding the bubbles. For in this film nearly all the reactions take place, and furthermore much *cyclohexane* evaporates from it, to saturate the gas bubble with *cyclohexane* vapour. This aspect of the reactor problem cannot therefore be solved theoretically. In practice we have chosen a different method. In view of the rapid O_2 -absorption the reactor was made rather low, and as its capacity was known, we were able to construct the whole reactor, taking due account of strength requirements. The stirrer system is so dimensioned that good mixing is ensured, while the gas dispersion system used

ensures that aeration will be as homogeneous as possible. The best stirring and air dispersion will have to be found from the results obtained. If the choice has been very bad, the efficiency will be about 10 per cent too low, or, with a good efficiency the capacity will be too low. The analysis of the oxidation oil then shows in which direction improvement must be looked for. For instance, if the over-all efficiency is too low, the air bubbles are too small, and, possibly, short-circuiting occurs; if the *cyclohexanol/cyclohexanone* ratio is too high, the gas bubbles are too big. A careful analysis of the results, combined with the knowledge derived from the pilot-plant experiments, should then make it possible to determine optimum equipment and conditions in a comparatively short time, as we are concerned with a relatively small part of the installation. The design of the largest and most costly parts of the installation, e.g. the condenser systems and the systems for the air and *cyclohexane* feed, are absolutely determined. The stirrers and the gas dispersion elements represent at most only 1 per cent of the total invested capital, so that possible alterations to these parts are not costly. Moreover such alterations can be made quickly.

FINAL REMARK

The authors are fully aware that the outlined development of a new process shows little agreement with the idealized method for optimizing a process which is occasionally cited in the literature.

The latter method permits calculation of the optimum working conditions on the basis of the well-known kinetic equations.

A thorough kinetical study of the process discussed here would have taken far too much time.

Nevertheless, indications for the design of a technical installation could be derived from laboratory and pilot-plant experiments.

The authors trust that they have succeeded in drawing attention to an important practical aspect of chemical reaction engineering.

NOTATION

C = <i>cyclohexane</i> feed	l/hr
A = air feed	m ³ n.t.p./hr
E = efficiency	mole-%
T_r = residence time	hr
c = conversion	% by wt.

A pilot plant study of the oxidation of cyclohexane with air under pressure

REFERENCES

- [1] *U.S. Pat.* 2,557,281; *U.S. Pat.* 2,825,742; *Brit. Pat.* 700,546 (Du Pont Chem. Corp.).
- [2] FARKAS A. and PASSAGLIA E. *J. Amer. Chem. Soc.* 1950 **72** 3333.
BEREZIN I. V. *C. S. Zh. fiz. khim.* 1957 **31** 343, 544.
PRITZKOW W. and MÜLLER K. A. *Chem. Ber.* 1956 **89** 2321.
- [3] GRASSMANN P. *Chem. Ing. Tech.* 1959 **31** 148.

OL.
14
961

DISCUSSION

Dr. LUFT and Dr. WAIDER: (a) With certain types of gas liquid oxidation processes, which in certain respect are similar to cyclohexane oxidation, we have noticed a dependence of yield which is somewhat different from that described by Dr. Steeman.

I would like to ask whether Dr. Steeman extended his experiments to higher air feed rates A/C and possibly obtained some indication of a similar drop in conversion.

(b) Did you observe an inhibiting effect by certain reactor products and if so could this explain the mysterious effect of residence time mentioned by you?

Dr. STEEMAN: (a) In some laboratory experiments the conversion was taken much higher than the ones used in the pilot plant studies. As at very high degrees of conversion more cyclohexanole and cyclohexane is oxidised the conversion tends to level off. A drop in conversion was never found, however, in our experiments. It could only be observed in a one stage mixing reactor and then only as a very small effect.

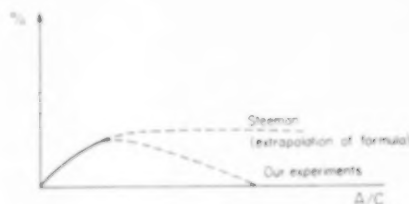


FIG. 1.

(b) The reason why the residence time plays a role in the yield is presumably the slow decomposition of some reaction byproducts. When these byproducts, mainly peroxides, are decomposed at low conversion levels the yield remains good. At higher conversion levels cyclohexanole and cyclohexanone are oxidized by these byproducts and thus the yield is lowered. This can take place when the residence time is so low that the byproducts can build up.

E2. Heterogene Gaskatalyse in Blasensäulen mit suspendiertem Kontakt

H. KÖLBEL und Mitarbeiter (Vorgetragen von H. HAMMER)

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität, Berlin

Zusammenfassung—Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenmonoxyd und Wasserdampf an Katalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems (Köbel-Engelhardt-Synthese) wird angestrebt, ein intermediär am Festbett auftretendes Wasserstoff-Maximum abzuflachen, um den Katalysator gleichmässiger zu belasten und bei geringem Wasserstoffpartialdruck die unerwünschte Methanbildung zu unterdrücken, d.h. die Selektivität in Bezug auf das Endprodukt zu erhöhen. Das gelingt besonders gut bei der Durchführung der Reaktion in der Blasensäule mit in Öl suspendiertem Katalysator (Flüssigphase-Verfahren), da hierbei die Rückvermischung in der Suspension sehr hoch ist.

Abstract—In the synthesis of hydrocarbons from CO and water-vapour on catalysts of Group VIII of the Periodic Table (Köbel-Engelhardt synthesis), it is desirable to level up the intermediate stationary maxima of the partial pressure of hydrogen observed in kinetic studies in fixed-bed tests in order to load the catalyst more equally and, at low partial pressures of hydrogen, to suppress the undesired formation of methane, i.e. to increase the selectivity in respect to end-products. This is achieved with a remarkable success in a gas-bubble column reactor with finely divided catalyst suspended in synthetic liquid hydrocarbons ("slurry process, liquid phase reactor") because of the high back-mixing effect in the suspension.

Résumé—Pour la synthèse de carbure d'hydrogène à partir de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau à l'aide de catalyseurs du 8^e groupe du système périodique (synthèse selon Köbel-Engelhardt) on s'est efforcé d'aplatir le maximum de l'hydrogène, qui se présente intermédiairement en cas d'un lit fixe, pour assurer une charge plus régulière du catalyseur et pour supprimer, en cas d'une faible pression partielle de l'hydrogène, la formation non désirée de méthane, c'est à dire pour augmenter la sélectivité par rapport au produit fini. Ceci se réalise particulièrement bien quand la réaction est effectuée dans une colonne à bulles à l'aide d'un catalyseur qui est mis en suspension dans l'huile (procédé à phase liquide) parce que le mélange axial dans la suspension est dans ce cas-ci très élevé.

EINLEITUNG

HETEROGEN-KATALYTISCHE Reaktionen, besonders solche mit grosser Reaktionswärme, lassen sich vorteilhaft im sogenannten Blasensäulenreaktor durchführen.

Einige Probleme, die sich bei der Uebertragung von heterogen-katalytischen Reaktionen vom Festbett auf den Blasensäulenreaktor ergeben, sollen im folgenden an Hand der sogenannten KÖBEL-ENGELHARDT-Synthese (im folgenden kurz "K.E.-Synthese" genannt) diskutiert werden, da über diese Synthese Daten sowohl vom Festbettreaktor als vom Blasensäulenreaktor vorliegen und da deren Kinetik bereits gemessen wurde.

ENTWICKLUNG DES VERFAHRENS

KÖBEL und ENGELHARDT fanden im Jahre 1948 eine Synthese von Paraffinen, Olefinen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus CO und Wasserdampf an Katalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems [1].

Die vereinfachte Bruttogleichung lautet:



$$\Delta H = -58,4 \text{ kcal/Mol } (-\text{CH}_2-)$$

wobei $(-\text{CH}_2-)$ ein Kettenglied in den Kohlenwasserstoffen symbolisiert.

Die Reaktion ist für die Veredlung von Gichtgas im Rahmen der Verbundwirtschaft von Eisen-

hüttenwerken vorgesehen [2]. Zuerst wurde die Reaktion im Festbett an Eisenkontakten durchgeführt, später von KÖLBEL, VORWERK und KRETSCHMANN auf Kobaltkatalysatoren [3] und von KÖLBEL, BHATTACHARYYA und MÜLLER auf Ruthenium-Katalysatoren [4] übertragen. Von KÖLBEL, ENGELHARDT und ACKERMANN wurde für Eisenkontakte der Übergang zum kontinuierlichen Flüssigphase-Reaktor (Blasensäule) vollzogen [5].

DER BLASENSÄULENREAKTOR

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines Blasensäulenreaktors für Mitteldruck (10–20 at). Das Gas tritt unten ein, steigt in Blasenschwärmen

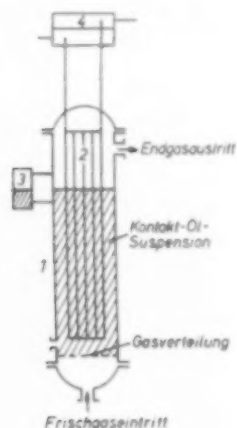


Abb. 1. Reaktor für die Flüssigphase-Synthese [5].
1. Blasensäule 3. Flüssigkeitstandregler
2. Kühlrohrregister 4. Dampftrommel

durch flüssige, synthetische Kohlenwasserstoffe auf und verlässt den Reaktor oben. Die Flüssigkeit dient als Trägermedium für suspendierten Katalysator und als Wärmeübertragungsmedium. Bei diesem Reaktortyp wird indirekt durch Erzeugung von Dampf in dem eingehängten Kühlrohrsystem gekühlt, das gleichzeitig noch hydrodynamische Leitfunktionen ausübt [6]. In einer verfahrenstechnisch noch einfacheren Ausführung, die bei den gegen Oxydation beständigen Ruthenium-Kontakten angewendet wurde, dient als flüssige Phase Wasser, welches gleichzeitig Reaktant, Suspensionsträger und direktes Kühlmedium (durch Verdampfungskühlung) ist [4].

Die Übertragung der Synthese vom Festbettreaktor in den Blasensäulenreaktor [5] erfolgte damals ohne Kenntnis der kinetischen Gleichung auf der Grundlage der am Festbett gemessenen Abhängigkeit des Umsatzes von Raumgeschwindigkeit, Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis der Reaktanten [1].

GRUNDLAGENUNTERSUCHUNGEN ZUR DIMENSIONIERUNG VON BLASENSÄULENREAKTOREN

Seit 1953 wurden am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin systematische Grundlagenuntersuchungen sowohl über die physikalischen Eigenschaften von Blasensäulen als auch über die Kinetik der Synthese durchgeführt. KÖLBEL, SIEMES, BORCHERS und ihre Mitarbeiter GÜNTHER, MAAS, MÜLLER und WEISS haben die physikalischen Einflussgrößen, die die Blasensäule beherrschen, untersucht, nämlich die Blasenbildung, Blasenauftiegs-geschwindigkeit, Blasengrößenverteilungsspektren, den Wärmeübergang und den Stoffübergang sowie die Rückvermischung (Austauschkoeffizienten) in der Flüssigkeit [7].

Die Kinetik der Reaktion wurde von KÖLBEL, GAUBE und HAMMER untersucht [8].

Über die genannten Arbeiten wurde verschiedentlich publiziert. Von KÖLBEL und MAENNIG werden zur Zeit weitere Untersuchungen durchgeführt, über die zu gegebener Zeit berichtet wird.

Vor der Besprechung der speziellen kinetischen Verhältnisse dieser Reaktion sollen einige allgemeine Besonderheiten der Dimensionierung des Flüssigphasereaktors gegenüber der des Festbettreaktors vorweggenommen werden.

(1) Katalysator-Konzentration und -Korngröße

Im Festbett ist die Konzentration des aktiven Katalysators im Reaktionsraum durch sein Schüttgewicht gegeben.

In der Blasensäule dagegen kann die Katalysator-konzentration variiert werden. Die untere Grenze liegt bei unwirtschaftlicher Verdünnung; die obere Grenze hängt von der Zunahme der scheinbaren Viskosität und Dichte der Suspension und deren Einfluss auf die hydrodynamischen Eigenschaften der Blasensäule ab.

Bei Erhöhung der Konzentration des Katalysators von geringen auf sehr hohe Werte kann eine durch die chemische Kinetik beherrschte Reaktion in eine solche übergehen, bei der Stofftransporte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Im *Festbett* ist die *Korngrösse* des Katalysators nach unten durch aerodynamische Bedingungen (Gasverteilung, Durchströmbarkeit der Schicht, Druckverlust), nach oben durch ein bestimmtes Verhältnis zum Rohrdurchmesser oder durch den Stofftransport in den Poren begrenzt (Porenverarmungseffekt).

In der *Blasensäule* ist die maximale zulässige Korngrösse von der Viskosität und Dichte der Flüssigkeit und der Querschnittbelastung (Frischgasvolumen pro Zeit und Querschnitt der Säule) abhängig. Die obere Grenze ist dadurch gegeben, dass eine Sedimentation im ganzen projektierten Durchsatzbereich sicher vermieden werden muss. Die untere Grenze für die Korngrösse ist durch die erforderliche Abtrennbarkeit verbrauchten Kontaktes gegeben. In der Flüssigphase können Reaktionen, die im Festbett bereits vom Porenverarmungseffekt betroffen werden, in der Blasensäule bei geringerem Korndurchmesser des Kontaktes in den Bereich unbehinderter chemischer Kinetik überführt werden. Wie in der Wirbelschicht tritt Klassierung ein, wenn die Korndurchmesser zu uneinheitlich sind. Es empfiehlt sich, Kontakte mit engem Kornverteilungsspektrum einzusetzen.

(2) Optimaler Betriebsdruck

Für Reaktionen, bei denen in der Blasensäule ebenso wie im Festbett die chemische Kinetik die Geschwindigkeit bestimmt, ist der optimale Druck für beide Reaktortypen gleich. Für Reaktionen, bei denen in der Blasensäule im Gegensatz zum Festbett Stofftransporte die Geschwindigkeit beherrschen, ist der Druck bis zum wirtschaftlichen Optimum zu erhöhen.

Die Blasensäule weist einen höheren Druckverlust auf als der Festbettreaktor, jedoch fällt der Druckverlust bei Mitteldruckbetrieb nicht ins Gewicht.

Bei hohen Drucken, bei denen sich das Verhältnis der Dichten von Blasen und Flüssigphase merklich ändert, nimmt der Druck Einfluss auf die hydrodynamischen Bedingungen.

(3) Betriebstemperatur

Die Reaktionstemperatur und die Viskosität der Flüssigphase sind abzustimmen, da die Blaseigenschaften von der Viskosität beeinflusst werden. Im projektierten Bereich für die Betriebstemperatur soll die Viskosität der Suspension möglichst konstant sein, damit starke Veränderungen der hydrodynamischen Eigenschaften vermieden werden.

(4) Mischungsverhältnis im Frischgas

Das Verhältnis, in dem die Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators im Gleichgewicht adsorbiert werden, wird bei der Uebertragung in den Blasensäulenreaktor vom Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten in der Flüssigphase aus thermodynamischen Gründen nicht beeinflusst, solange die Reaktion selbst geschwindigkeitsbestimmend ist. Dagegen kann durch die Flüssigphase eine Veränderung des Verhältnisses der adsorbierten Mengen erfolgen, wenn bei Uebertragung vom Festbett in die Blasensäule der Stoffübergang vom Gas zur Flüssigkeit für eine Komponente zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Somit kann in der Wahl der Flüssigphase ein Mittel zur Reaktionslenkung gegeben sein, um ein Verbrauchsverhältnis der Reaktanten an der Kontaktoberfläche auf ein Angebotsverhältnis im Frischgas einzustellen.

(5) Raumgeschwindigkeit und Verweilzeit

Im Festbett ist die für einen bestimmten Umsatz gemäss der chemischen Kinetik (Mikrokinetik) erforderliche Raumgeschwindigkeit unter konstantem Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis konstant und bekanntlich nur dann eine Funktion der Lineargeschwindigkeit, wenn die Diffusion durch eine hydrodynamische Grenzschicht oder wenn Wärmetransportfragen die chemische Kinetik beeinflussen.

Für die Projektierung des Flüssigphasereaktors kann man zwar von der aus der Raumgeschwindigkeit berechenbaren Kontaktbelastung (Nm^3/h und kg Kontakt) ausgehen. Man muss jedoch zusätzlich beachten:

- (1) Dass die hydrodynamischen Eigenschaften der Blasensäule, z.B. der Umschlag vom laminaren

zum turbulenten Bereich, von der Querschnittsbelastung abhängen, (die der Leerrohr-Lineargeschwindigkeit gleich ist). Der Umschlag zum turbulenten Bereich ist wesentlich für stofftransportbestimmte Reaktionen.

- (2) Dass die Verweilzeit nicht wie im Festbett dem Durchsatz umgekehrt proportional (exakt: bei volumenbeständigen Reaktionen) ist, da die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit in erster Linie durch Stoffkonstanten und nicht vom Durchsatz beherrscht wird.
- (3) Dass die Verweilzeit durch Erhöhung der Säule verändert werden kann, dass dann aber wegen der gekoppelten Änderung des Verhältnisses der Länge zum Durchmesser die Rückvermischung und damit das Verweilzeitspektrum geändert wird.
- (4) Dass die Verweilzeit nicht proportional der Säulenhöhe ist, da die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit eine Funktion der Höhe ist.

Die untere Grenze für die Raumgeschwindigkeit bzw. den spez. Durchsatz ist dort, wo der Kontakt sedimentiert, die obere Grenze dort, wo durch Kolbenblasenbildung der Reaktor zu stossen anfängt.

Zur Berechnung der in der Blasensäule zur Einstellung eines bestimmten Umsatzes erforderlichen mittleren Verweilzeit aus der entsprechenden Raumgeschwindigkeit am Festbett genügt es nicht, die Kontaktbelastung (Vol. Gas je Stunde und kg Kontakt) in beiden Fällen gleich zu setzen, da der Einfluss des Verweilzeitspektrums berücksichtigt werden muss. Kleine Bläschen werden von abwärts fließender Flüssigkeit mitgerissen. Dadurch wird das Verweilzeitspektrum des Gases gegenüber dem eines Rohrreaktors verbreitert.

Für die Flüssigphase existiert in dem hier vorliegenden Reaktortyp kein Verweilzeitspektrum, weil die flüssige Phase nicht kontinuierlich durch den Reaktor durchgesetzt wird.

Dagegen kann nach SCHOENEMANN für Blasensäulen mit Durchfluss (Gegenstrom bzw. Gleichstrom), insbesondere im turbulenten Bereich, ein Verweilzeitspektrum ähnlich dem des Rührkessels angesetzt werden [9].

Die besondere Schwierigkeit der Ermittlung des Umsatzes aus der Kinetik und den Verweilzeitspektren ergibt sich aus der Wechselwirkung der beiden Phasen und ihren unterschiedlichen Verweilzeitspektren.

Hinsichtlich einer allgemeinen Berechnungsmethodik für die Blasensäulenreaktoren steht man wegen der komplexen Verflechtung hydrodynamischer und kinetischer Größen sowie des Stoff- und Wärmetransportes noch am Anfang der Entwicklung, so dass bisher bei der Massstabsvergrößerung vor allem mit Modellversuchen gearbeitet werden musste.

DIE K.E.-SYNTHESE IM FESTBETT

Wie kompliziert ingenieurtechnische und reaktionsmechanistische Bedingungen hier verzahnt sind, soll am Beispiel der anfangs genannten

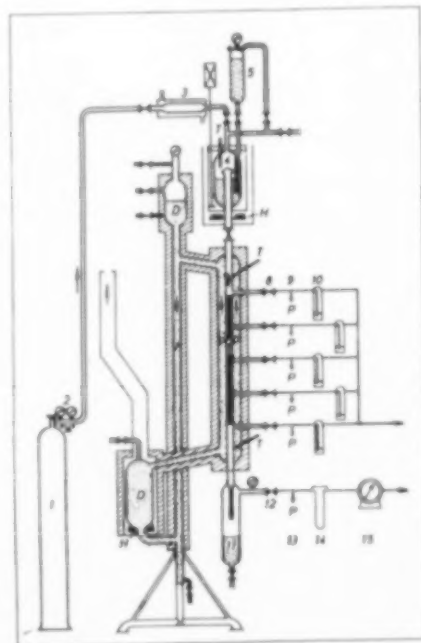


Abb. 2. Mitteldruck-Festbett-Reaktor ("Zapfen") für kinetische Messungen (Labormassstab).

K.E.-Synthese behandelt werden. Die Kinetik wurde von KÖLBEL, GAUBE und HAMMER im Festbett-Integralreaktor mit Zapfstellen bei Mitteldruck an Eisen-, Kobalt- und Nickel-Kontakten gemessen (Abb. 2) [8].

Dabei ergaben sich für Eisen Diagramme vom Typ der Abb. 3. Wasserstoff bildet im stationären Zustand ein intermediäres Maximum im Mittelteil des Schüttbettes aus.

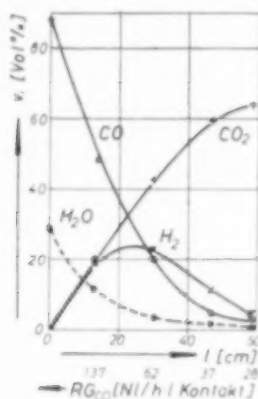


Abb. 3. Kinetik der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂O an Eisenkontakten: Gaszusammensetzung (ohne Stickstoff und Kohlenwasserstoffe) und H₂O-Gehalt (Volumenteile auf 100 Volumenteile trockenen Gases) längs des Schüttbettes bzw. als Funktion der Raumgeschwindigkeit (260°, Mitteldruck).

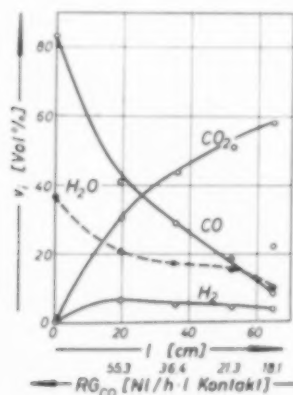


Abb. 4. wie Abb. 3, jedoch Kobaltkatalysator (227°, Mitteldruck).

Am Kobalt ist das Maximum flach (Abb. 4), am Nickel noch flacher. Der Reaktionsverlauf ist dadurch gekennzeichnet, dass vom eingesetzten Wasser am Eisen 2/3, am Kobalt 1/4, am Nickel 1/6 intermediär als gasförmiger Wasserstoff erscheint.

Das H₂-Maximum ist das kinetische Kriterium für eine Konsekutivreaktion, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Geschwindigkeiten von

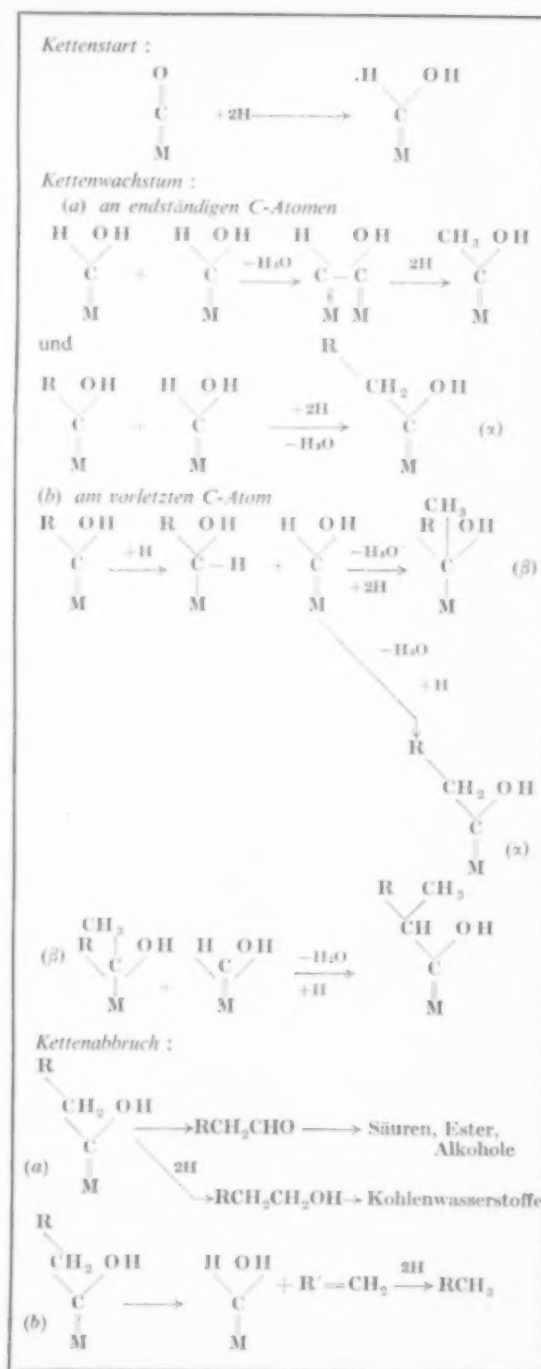


Abb. 5. Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese nach ANDERSON, HOER und STORCH [10].

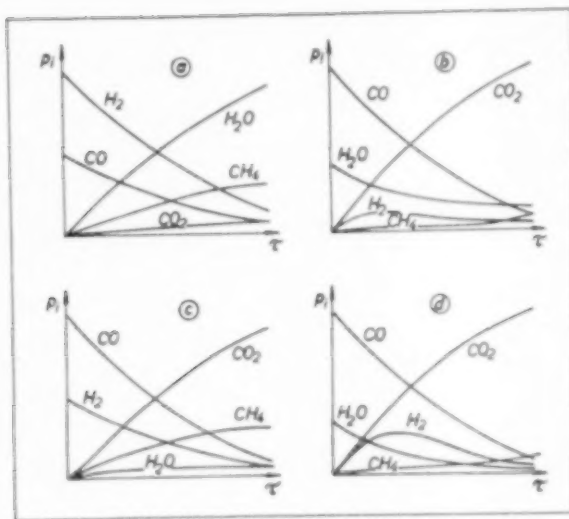


Abb. 6. Partialdruck-Verlauf über dem Festbett.
 (a) Fischer-Tropsch-Synthese, Kobaltkontakt
 (b) K.E.-Synthese, Kobaltkontakt
 (c) Fischer-Tropsch-Synthese, Eisenkontakt
 (d) K.E.-Synthese, Eisenkontakt.

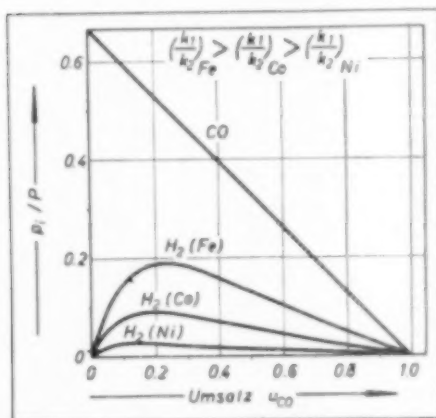
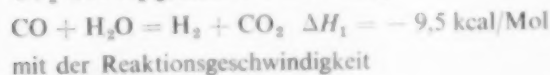


Abb. 7. Zur Kinetik der Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H₂O: Partialdrücke von CO und H₂ (bezogen auf den Gesamtdruck) als Funktion des CO-Umsatzes an verschiedenen Katalysatormetallen.

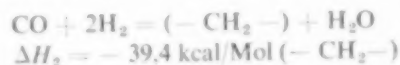
H₂-Erzeugung und H₂-Verbrauch von gleicher Größenordnung sind.

An der Oberfläche des Kontaktes wird zunächst chemisorbiertes CO mit chemisorbiertem H₂O zu CO₂ und H₂ gemäß der Gleichung.



$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{dt} = k_1 p_{\text{CO}}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad \text{umgesetzt.}$$

Es folgt die eigentliche Kohlenwasserstoff-Synthese nach der vereinfachten Bruttogleichung



mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{dt} = k_2 p_{\text{CO}}^c p_{\text{H}_2}^d$$

Das entstehende Reaktionswasser tritt dann erneut in den Schritt 1 ein. Der Schritt 2 umfasst eine Folge von Einzelreaktionen, für die wir das Schema von ANDERSON, HOFER und STORCH für die Fischer-Tropsch-Synthese an Kobalt (Abb. 5) [10] im Prinzip für anwendbar halten, jedoch mit dem Unterschied, dass wegen der gegenüber der Fischer-Tropsch-Synthese sehr viel kleineren H₂-Partialdrücke alle wasserstoffverbrauchenden Schritte gehemmt werden (Abb. 6).

Infolgedessen unterscheiden sich Fischer-Tropsch-Synthese und K.E.-Synthese im Produktverteilungsspektrum.

Vor allem wird die technisch unerwünschte Methanbildung weitgehend unterdrückt.

Das Verhältnis k_1/k_2 nimmt für verschiedene Katalysatoren in der Reihenfolge Eisen-Kobalt-Nickel ab, entsprechend nimmt auch die Höhe des intermediären H₂-Maximums ab (Abb. 7).

DIE K.E.-SYNTHESE IN DER FLÜSSIGPHASE

Bei der Uebertragung der Reaktion vom Festbett in die Flüssigphase ergab sich, dass die Vorteile der Durchführung in der Flüssigphase u.a. einerseits in der Erhöhung des Anteils flüssiger und fester Produkte liegen, d.h. in der Unterdrückung einer Parallelreaktion, nämlich der unerwünschten Methanbildung (erhöhte Selektivität). Andererseits wurde die Lebensdauer des Kontaktes verlängert.

Die Ursache beider Effekte ist besonders durch die hervorragende Wärmeabführung in der Blasensäule gegeben, wodurch das Entstehen eines Uebertemperaturprofils, wie es im Festbettreaktor selbst bei sehr kleinen Rohrdurchmessern auftritt, verhindert wird. Erhöhte Temperaturen begünstigen aber die mit höherer scheinbarer Aktivierungs-

energie ablaufende Methanbildung und verschlechtern die thermodynamischen Bedingungen für die Bildung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe.

Nach der Untersuchung der Kinetik und auf Grund der Beobachtung der Rückvermischung in der Blasensäule kann eine weitere Ursache für beide Effekte angegeben werden. Gasphase und Kontaktkorn stehen über die Flüssigphase im Stoffaustausch. Betrachten wir z.B. den Wasserstoff. Durch die Rückvermischung in der Flüssigphase, insbesondere im turbulenten Bereich, wird ein wasserstoffreiches Korn aus der Zone des Maximums schnell zum Anfang oder Ende des Reaktionsbereiches transportiert und kann dort Wasserstoff an die wasserstoffärmere Umgebung abgegeben werden. Umgekehrt gelangen wasserstoffarme Körner durch die Rückvermischung in der Flüssigphase in eine Zone, wo sie in Austausch mit wasserstoffreicherem Gas treten.

Das bedeutet, dass durch die Rückvermischung das stationäre Wasserstoffmaximum in der Gasphase gegenüber dem Festbett-Rohrreaktor abgeflacht wird.

Ganz allgemein muss bei Konsekutivreaktionen, bei denen das ein Maximum bildende Zwischenprodukt gewonnen werden soll, das Verhalten des idealen Strömungsrohres angestrebt werden, (VAN KREVELEN [11]) damit das Maximum möglichst gross wird.

Bei der K.E.-Synthese jedoch als einer Konsekutivreaktion, bei der das Endprodukt gewonnen wird, muss angestrebt werden, das H_2 -Maximum abzuflachen. Dadurch wird im ganzen Reaktorraum der Katalysator gleichmässiger mit H_2 beaufschlagt. Es ergibt sich einmal ein grösserer Schutz des Katalysators gegen Oxydation, die beim Festbettreaktor im vordersten Teil des Schüttbettes, wo ein hohes H_2O/H_2 -Verhältnis herrscht, kritisch werden kann. Die gleichmässige Belastung des Kontaktes erhöht seine Lebensdauer. Zweitens wird durch die Abflachung des H_2 -Maximums die unerwünschte Methanbildung von der Kinetik her unterdrückt. Diese Parallelreaktion hängt vom H_2 -Partialdruck mit einer Reaktionsordnung für die Makrokinetik ab, die grösser ist als die der Hauptreaktion. Eine Abflachung des Maximums muss die Reaktion mit der höheren Reaktionsordnung für H_2 stärker hemmen, sie muss also einen verminderten Methananteil am Gesamtprodukt zur Folge haben. In diesem Sonderfall erhöht also die Rückvermischung die Selektivität. Am gegebenen Beispiel wird deutlich, wie eng Fragen der ingenieurmässigen Reaktorgestaltung, der betrieblichen Reaktionsführung und der wissenschaftlichen Untersuchung von Kinetik und Reaktionsmechanismus ineinandergreifen.

REFERENCES

- [1] KÖLBEL H. und ENGELHARDT F. *Erdöl u. Kohle* 1952 **5** 1; *Brennst. Chemie* 1952 **33** 13; *Angew. Chem.* 1952 **64** 54. DPB 930 685 Rheinpreussen AG., Homberg/Ndhr.
- [2] KÖLBEL H. *Stahl u. Eisen* 1958 **78** 1165.
- [3] KÖLBEL H. und VORWERK E. *Brennst. Chemie* 1957 **38** 2.
- [4] KÖLBEL H. und BHATTACHARYYA K. *Liebigs Ann.* 1958 **618** 67.
- [5] KÖLBEL H., ENGELHARDT F. und ACKERMANN P. *Erdöl u. Kohle* 1956 **9** 153, 225, 303.
- [6] DBP 948 781 Rheinpreussen AG. Homberg/Ndhr.
- [7] SIEMES W. *Chem. Ing. Tech.* 1954 **26** 479, 614;
SIEMES W. und GÜNTHER K. *Chem.-Ing.-Tech.* 1956 **28** 389;
SIEMES W. und BORCHERS E. *Chem.-Ing.-Tech.* 1956 **28** 783;
KÖLBEL H. und SIEMES W. *Dechema-Monogr.* 1957 **29** 334;
KÖLBEL H. und BORCHERS E. *Dechema-Monogr.* 1959 **32** 237;
SIEMES W. und WEISS W. *Chem.-Ing.-Tech.* 1957 **29** 727;
KÖLBEL H., SIEMES W., MAAS R. und MÜLLER K. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 400;
KÖLBEL H., BORCHERS E. und MÜLLER K. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 729;
- [8] KÖLBEL H. und HAMMER H. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1960 **64** 224;
KÖLBEL H., ENGELHARDT F. und HAMMER H. *Brennst. Chemie*. Erscheint 1960.
KÖLBEL H. und GAUBE J. *Z. Elektrochem.* Erscheint 1960.
- [9] SCHOENEMANN K. *Dechema-Monographien* 1952 **21** 203; 1957 **29** 165.
- [10] ANDERSON R. B., HOFER L. J. E. und STORCH H. H. *Chem. Ing. Tech.* 1958 **30** 560.
- [11] KREVELEN VAN D. W. *Chem. Ing. Tech.* 1958 **30** 553.

DISCUSSION

Dr. STEEMAN: In dem Vortrag wird eine Reaktionsführung in einer Blasensäule beschrieben. Besonders wichtig ist in diesem Falle das Verhältnis H_2O/H_2 für die Aktivität und Selektivität des Katalysators. Man fragt sich daher ob eine Reaktionsführung in einem mehrstufigen Reaktor, indem man in jeden Reaktor gerade das Wasser dosiert das dort umgesetzt wird, nicht zweckmässiger ist, weil gerade dann das Verhältnis H_2O/H_2 genau kontrolliert werden kann. Zum Beispiel Abb. 1. In diesem Falle wird das H_2 -Maximum durch die Reaktionsführung selber stark geschwächt! Im ersten Reaktor kann notwendigerweise etwas Wasserstoff dosiert werden!

Dr. HAMMER: Vielen Dank für Ihre Bemerkung, Herr Steeman; es ist nicht leicht, Ihre Anordnung sofort durchzurechnen. Aus den angegebenen einfachen Geschwindigkeitsgleichungen und der Stöchiometrie folgt für die Oberflächenreaktion (Oberflächenkonzentrationen in [], Index 0 für Frischgas, $[H_2]_0$ und $[CO_2]_0$ gleich Null zur Zeit Null):

$$+ d[CO_2]/dt = k_1 ([CO]_0 - [CO_2] - [C^{kw}])^\alpha$$

$$([H_2O]_0 - [CO_2] + [C^{kw}])^\beta \text{ und}$$

$$+ d[C^{kw}]/dt = k_2 ([CO]_0 - [CO_2] - [C^{kw}])^\gamma$$

$$([CO_2] - 2[C^{kw}])^\delta$$

C^{kw} ist C in Kohlenwasserstoffen, α, β, γ können 1, δ kann

1 oder 2 sein. Nunmehr wäre die Oberflächenkonzentration durch zu messende Partialdrucke mittels einer Mischadsorptionsisotherme zu ersetzen, etwa empirisch nach Freundlich oder im Sinne der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik. Trotz des rechnerischen Aufwandes wäre das Modell unzulänglich, da die ideale Mischadsorptionsisotherme nach Langmuir $\theta = kp/(1 + \sum K_i p_i)$ nicht erfüllt ist, wie wir aus Messungen wissen.

Verzichten wir auf die Rechnung und betrachten wir das System qualitativ. Die Geschwindigkeit dieser "geschlossenen Folge" hängt von p_{H_2O} ab und würde sinken. Der apparative Aufwand erscheint nun viel grösser als in der einstufigen Synthese. Vor allem aber besteht wegen des hohen $CO : H_2O$ -Verhältnisses in der 1. Stufe Ihrer Querstromkaskade die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung nach der Boudouard-Reaktion, die den Katalysator desaktivieren würde.

Sicherlich kann man nach Ihrem Vorschlag das H_2 -Maximum nivellieren. Ich glaube aber, dass die Ausnutzung der Rückvermischung in der einstufigen Blasensäule das einfachere Mittel ist, umso mehr, als man durch die Unterteilung des Reaktionsraumes mittels des eingehängten Kühlrohrsystems den Grad der Rückvermischung einstellen kann.

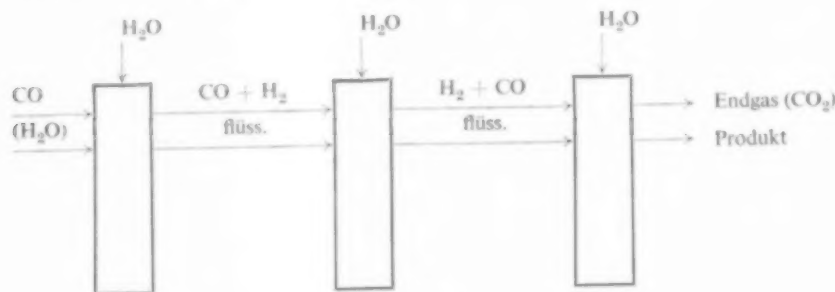


Abb. 1.

SESSION F

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN TWO LIQUIDS

Chairman : Prof. M. LETORT

Secretary : Ir. S. STEMERDING

OL.
14
961

VOL.
14
1961

F1. Calcul des réacteurs pour la mise en oeuvre de réactions où deux phases liquides interviennent

P. TRAMBOUZE

Institut Français de Pétrole, Rueil-Malmaison, France

Résumé—Des méthodes de calcul de réacteurs, pour la réalisation de réactions où deux phases liquides interviennent, sont présentées. Pour un réacteur étagé, le calcul peut être fait soit en supposant l'équilibre physique entre les phases réalisé dans chaque étage, soit en tenant compte de la cinétique de transfert de masse entre les phases. Dans ce dernier cas, le rapport des volumes des phases dans chaque étage apparaît comme un paramètre sur lequel il est possible d'agir pour augmenter la production du réacteur. Des résultats expérimentaux relatifs aux moyens de faire varier ce paramètre sont donnés.

Les calculs ci-dessus sont faits en supposant que la réaction ne se déroule que dans une seule des deux phases. L'adaptation facile de ces méthodes, au cas où la réaction a lieu dans les deux phases, est illustrée au moyen d'un exemple simple.

Abstract—Reactor design relations for two-phase liquid-liquid processes are summarized. These relations are applied to a continuous stirred tank reactor, either by assuming that the physical equilibrium between the phases is reached, or by taking into account the mass transfer kinetics. In the latter case, the ratio between the volumes occupied by the phases in each stage appears to be a parameter, which could be varied to increase the production of the reactor. Experimental results are given showing how this parameter can be varied.

An example is presented showing that it is simple to adapt the design relations to a system in which the reaction is occurring in both phases.

Zusammenfassung—Methoden der Berechnung der Reaktore für die Ausführung von Reaktionen in welcher zwei Phasen teilnehmen sind behandelt. In dem Fall der Rührkesselskaskade können die Berechnungen entweder in der Voraussetzung eines physikalischen Gleichgewichtes zwischen den in jedem Rührkessel gebildeten Phasen, oder unter Anlehnung an die Kinetik des Stoffaustausches, ausgeführt werden.

In diesem letzten Falle erscheint, in jedem Reaktor, das Phasenverhältniss als ein Parameter, welcher eine wichtige Rolle spielt und auf dem es möglich ist zu wirken um eine Erhöhung der Produktion der Reaktore zu erzielen. In dieser Beziehung sind einige experimentelle Ergebnisse aufgetragen.

Die obigen Rechnungen werden ausgeführt, in der Annahme dasz die Reaktion nur in einer der zwei Phasen abläuft. Ein einfaches Beispiel erläutert die bequeme Anpassung dieser Methoden für Fälle in denen die Reaktion in den beiden Phasen abläuft.

INTRODUCTION

LE CALCUL des appareils dans lesquels se déroulent des réactions auxquelles deux phases liquides prennent part se complique du fait qu'un transfert de masse entre les deux phases a lieu en même temps que la réaction se déroule. Le problème fondamental est donc celui d'un transfert de masse en présence de réaction chimique. Si ce dernier problème a été l'objet de nombreuses recherches, tant expérimentales que théoriques dans les années

passées [1, 3, 6, 7], il ne semble cependant pas que le but généralement recherché ait été de trouver un moyen de calculer *a priori* les appareillages nécessaires pour la réalisation de telles réactions. Dans la présente étude, nous exposerons les résultats de nos recherches en vue d'obtenir une méthode de calcul des réacteurs dans lesquels deux phases liquides sont en présence.

Les méthodes de calcul de tels appareils peuvent se grouper en deux catégories, suivant que l'on

suppose ou non l'équilibre physique entre les phases réalisé en chaque point de l'appareillage. La première méthode est applicable seulement aux réacteurs continus à étages (continuous stirred tank reactors) et aux réacteurs discontinus (batch) dans lesquels une agitation intense peut être réalisée et ainsi l'équilibre physique obtenu. L'autre méthode tient compte de la cinétique du transfert de masse et s'applique à tous les types de réacteurs, en particulier aux colonnes à contre-courant.

Nous reprendrons ici les deux aspects du calcul pour le cas d'un réacteur étagé, en insistant sur le fait que le rendement obtenu au moyen d'un tel réacteur peut être accru en faisant varier le rapport des phases dans le réacteur. Des résultats expérimentaux relatifs aux moyens de faire varier ce rapport seront enfin présentés.

Pour rendre les développements plus clairs, les hypothèses simplificatrices suivantes seront faites : systèmes isothermes; les phases sont des solutions diluées des réactifs, de manière que les variations des débits tout au long de l'appareillage puissent être négligées; les coefficients de partition entre les phases seront supposés constants, indépendants des concentrations; les solutions seront supposées idéales, de telle sorte que les coefficients d'activité n'apparaissent pas dans les calculs.

Dans ce qui va suivre, il sera supposé que la quantité de produits transformés est proportionnelle au volume de la phase réactive. Cette supposition est logique lorsque la phase réactive est la phase continue, mais l'est moins lorsque la phase réactive est dispersée. En effet, si lorsque la réaction a lieu dans la phase continue l'emploi de la théorie des deux films pour tenir compte du transfert de masse est justifié, il n'en est plus de même lorsque la phase réactive est dispersée; dans ce dernier cas, l'emploi de la théorie de la pénétration serait plus logique. Cependant, étant donné les difficultés d'application de la théorie de la pénétration, dans tous les cas la théorie des deux films sera prise pour base des calculs.

On distinguera le cas où la réaction n'a lieu que dans une phase, de celui où la réaction se déroule dans les deux phases. Dans le premier cas, la phase réactive sera alors la phase continue car, comme nous le verrons, le volume de cette phase

pourra alors prendre sa valeur optimale.

(A) PARTIE THEORIQUE—I

REACTEUR ETAGE : REACTION DANS UNE SEULE PHASE

(a) Calcul avec hypothèse de l'équilibre physique entre les phases

Dans une précédente publication [2] la solution du problème du calcul d'un réacteur étagé arrangé à cocourant, contre-courant ou courants croisés a été donnée. L'obtention d'une solution analytique complète n'est, en général, possible que si les hypothèses faites ci-dessus sont réalisées et si les réactions sont du premier ordre. Nous donnerons ici la solution d'un problème particulier relatif à une réaction du deuxième ordre, auquel nous avons été amenés par l'étude d'une réaction industrielle.

Cas particulier de solution analytique pour une réaction du 2^{ème} ordre. Soit la réaction $A + B \rightarrow C$, ayant lieu dans une phase 2, dans laquelle B est présent, alors que A est présent dans la phase 1. On supposera que A est très peu soluble dans la phase 2 et que B est très peu soluble dans la phase 1. De plus, on écrira la cinétique d'une telle réaction :

$$- \frac{db}{dt} = k a b$$

où a et b désignant les concentrations de A et B respectivement dans les phases 1 et 2.

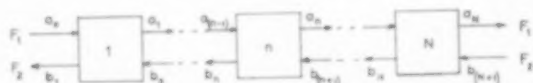


FIG. 1. Réacteur étagé, arrangement à contre-courant. Cas particulier de solution analytique pour une réaction du 2^e ordre. $A + B \rightarrow C$.

Considérons un arrangement à contre-courant dans lequel on négligera les séparateurs (Fig. 1). Si a_0 et b_1 sont connus, on peut écrire :

$$F_1 (a_0 - a_n) = F_2 (b_{n+1} - b_1) \quad (1)$$

Le bilan massique autour de l'étage n fournira par ailleurs :

$$F_2 (b_{n+1} - b_n) = k a_n b_n V_s \quad (2)$$

Par substitution, on obtient :

$$b_n \cdot b_{n+1} + A' b_{n+1} - B' b_n = 0 \quad (3)$$

avec

$$A' = \frac{F_1}{k V_2}$$

et

$$B' = \frac{F_1}{F_2} a_0 + \frac{F_1}{k V_2} + b_1.$$

Cette équation aux différences finies est du type Riccati et la solution générale s'écrit :

$$b_n = \frac{1}{G \left(\frac{A'}{B'} \right)^n - \frac{1}{A' - B'}} \quad (4)$$

La valeur de la constante G est fournie par la condition limite $b_n = b_1$ pour $n = 1$.

La valeur de a_n serait obtenue à partir de l'équation (1) exprimant la stoechiométrie de la réaction.

Arrangements avec recyclages. Les solutions analytiques, telles que celles qui ont été évoquées ci-dessus, ont l'avantage de permettre de tenir compte de n'importe quelle condition limite. En particulier, le calcul dans le cas d'un recyclage partiel ou total d'une des phases se traiterait exactement de la même manière.

Un cas intéressant à considérer est celui d'un recyclage de la phase réactive. En effet, il est assez facile de réaliser en pratique des conditions telles que le rapport des débits soit égal au rapport des volumes des phases dans le réacteur :

$$F_1/F_2 = V_1/V_2$$

où encore $\epsilon = 1$, avec $\epsilon = (F_1/F_2) (V_2/V_1)$.

Si, au moyen du recyclage de la phase réactive, on augmente la valeur de F_2 , celle de V_2 croîtra proportionnellement, ce qui aura pour effet d'accroître la quantité de produit transformé. Ce recyclage de la phase réactive peut s'opérer sur l'ensemble de l'unité, qu'elle soit à cocourant, contre-courant ou courants croisés, ou bien chaque étage peut avoir son recyclage indépendant.

Considérons un peu plus en détail le dernier cas. Supposons qu'une réaction du 1^{er} ordre $A \xrightarrow{k} B$ soit réalisée dans l'étage représenté par la Fig. 2. Le bilan massique fournit l'équation :

$$a_{n2} = \frac{F_1 a_{(n-1)1} + F_2 a_{(n-1)2}}{F_2 r (Y-1) + F_2 Y + z_A F_1 Y + k V_2 Y} \quad (5)$$

où

$$Y = \frac{a'_{n2}}{a_{n2}} = \exp \left[k \frac{V_2'}{(1+r) F_2} \right] \quad \text{(si on assimile le décanteur à un réacteur tubulaire où aucun transfert de masse n'a lieu)}$$

r étant le taux de recyclage.

On a, de plus

$$V_2 = \frac{(r+1) V}{(F_1/F_2) + (1+r)}$$

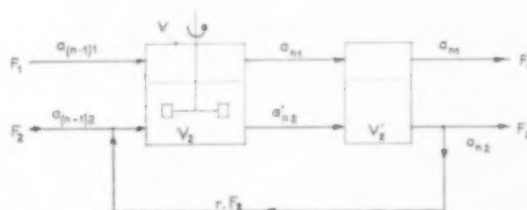


FIG. 2. Réacteur étagé avec recyclage de la phase réactive.

Donc, la valeur de a_{n2} sera d'autant plus faible que r sera grand. La production de l'étage pourra s'écrire :

$$Q = k \cdot V_2 \cdot a_{n2} \cdot Y = Q_{r=0} + [r F_2 (Y-1) + F_2 \cdot Y + z_A F_1 Y] [(a_{n2})_{r=0} - a_{n2}] \quad (6)$$

où $Q_{r=0}$ étant la production de l'étage lorsque $r = 0$, la valeur de a_{n2} étant alors $(a_{n2})_{r=0}$.

Comme $a_{n2} < (a_{n2})_{r=0}$ et $Y \geq 1$, on a donc

$$Q > Q_{r=0}$$

Le type de recyclage représenté Fig. 2 pourrait être appelé recyclage "externe," par opposition à celui réalisé par variation de ϵ qui serait dénommé recyclage "interne." La valeur de ϵ peut être rendue supérieure à l'unité, par exemple, en créant une zone morte au point de soutirage afin de provoquer une décantation partielle. Des expériences rapportées plus loin ont montré qu'au moyen de cet artifice, ϵ pouvait facilement varier entre 1 et 1,5. L'accroissement de production qui résulterait de la variation de ϵ peut être calculé au moyen de l'équation (6), avec $Y = 1$.

Notons que l'augmentation de V_2 ne peut pas être poussée trop loin. En effet le transfert de masse entre les deux phases est proportionnel à l'aire interfaciale : cette aire, évidemment nulle pour $V_2 = 0$ et $V_2 = V$, passe par un maximum pour une certaine valeur de V_2 comprise entre 0 et V . Il y aura donc une valeur optimale de V_2 pour laquelle transfert de masse et cinétique chimique combinés rendront la production de l'étage maximum. Pour cela, il faut cependant abandonner l'hypothèse de l'équilibre physique entre les phases et introduire le transfert de masse entre les phases.

(b) *Calcul en tenant compte du transfert de masse*

Par suite de l'abandon de l'hypothèse d'équilibre physique entre les phases, le nombre de variables indépendantes à considérer se trouvera doublé. En effet, la concentration d'un composé dans une phase ne peut plus se déduire de la concentration de ce même composé dans l'autre phase. Il faudra donc, pour rendre le problème soluble, de nouvelles équations qui viendront compléter celles tenant compte de la cinétique chimique. Ces nouvelles équations seront la traduction de la cinétique du transfert de masse entre les deux phases.

Pour exprimer la cinétique du transfert de masse, nous utiliserons la théorie des deux films, de telle sorte que le nombre de molécules du composé A transférée d'une phase à l'autre par unité de temps et unité de volume sera égal à :

$$K_1(a_1 - \alpha_A \cdot a_2) = K_2[a_2 - (a_1/\alpha_A)] \quad (7)$$

où K_1 et K_2 sont les coefficients de transfert de masse, ramenés à l'unité de volume, et α_A le coefficient de partition du composé A entre les phases 1 et 2.

Des exemples de solutions de tels problèmes ont été donnés dans une publication précédente (8) pour le cas de systèmes discontinus et continus du type étage ou colonne à contre-courant. Nous ne rappellerons que brièvement la condition que doit satisfaire la constante de vitesse de la réaction chimique pour que la théorie des deux films soit applicable.

Supposons qu'un composé A passe d'une phase 1 dans une phase 2 où il est consommé par suite d'une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse est k . La réaction a lieu dans toute

la phase 2 et en particulier dans le film de phase 2 où la concentration a_2 de A est différente de ce qu'elle est dans le reste de la phase. Il a été montré par SHERWOOD et PIGFORD [7] que la fraction η de composé A qui atteint la phase 2 sans avoir réagi durant son passage à travers le film est :

$$\eta = \frac{a_2 \operatorname{ch} [\delta \sqrt{(k/D)} + a_{2i}]}{a_2 + a_{2i} \operatorname{ch} [\delta \sqrt{(k/D)}]} \quad (8)$$

a_{2i} étant la valeur de a_2 à l'interface, où δ = l'épaisseur effective du film de phase 2, et D la diffusivité de A dans la phase 2.

La valeur de η sera pratiquement l'unité si :

$$\delta \sqrt{(k/D)} \leq 2 \cdot 10^{-1} \quad (9)$$

Dans le cas d'un liquide $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ et $\delta \approx 10^{-2} \text{ cm}$ et ainsi la condition d'applicabilité de la théorie des deux films, en présence de réaction chimique est $k \leq 4 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

On peut noter que D/δ n'est rien d'autre que le coefficient de transfert de masse dans la phase continue. Ainsi la condition (9) fournit non pas une limite absolue pour k , mais une valeur limite dépendant de la résistance au transfert de masse dans la phase continue.

Le calcul du réacteur s'effectue ensuite à partir des équations fournies par les bilans massiques tenant compte de la cinétique chimique et du transfert de masse. On a alors à résoudre un système d'équations simultanées, équations différentielles pour un réacteur discontinu ou pour une colonne à contre-courant, équations aux différences finies pour un réacteur étage (8).

Recherche de l'optimum du rapport des phases.

Prenons le cas simple d'un étage alimenté par deux débits égaux de phases 1 et 2. L'alimentation en composé A se fait au moyen de la phase 1, dans laquelle sa concentration est a_0 . La réaction du premier ordre $A \xrightarrow{k} B$ a lieu dans la phase 2 (Fig. 3).

Les bilans massiques pour A donnent les équations :

$$F(a_0 - a_1) = F a_2 + k V_2 a_2 = K_1(a_1 - \alpha_A \cdot a_2) V \quad (10)$$

en posant $V_2/V = \Phi$ et $\theta = V/F$

on tire

$$a_2 = \frac{a_0 - a_1}{k \theta \Phi + 1} \quad (11)$$

et

$$a_1 = a_0 \left[\frac{(1 + k \theta \Phi) + \alpha_A K_1 \theta}{(1 + k \theta \Phi)(1 + K_1 \theta) + \alpha_A K_1 \theta} \right] \quad (12)$$

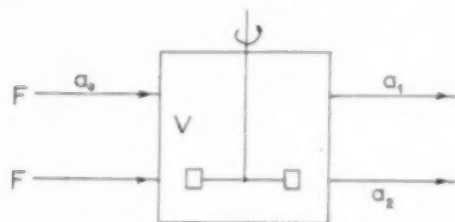


FIG. 3. Réacteur étagé réduit à un seul étage, pour la recherche de l'optimum du rapport des volumes des phases. Réaction $A \rightarrow B$.

En première approximation, on peut supposer que le coefficient de transfert K_1 est proportionnel à la surface S d'interface par unité de volume et écrire :

$$K_1 = K'_1 \cdot S.$$

K'_1 dépend alors uniquement des conditions d'agitation et des fluides en présence; l'équation (12) devient alors :

$$a_1 = a_0 \left[\frac{(1 + k \theta \Phi) + \alpha_A \cdot K'_1 \cdot S \cdot \theta}{(1 + k \theta \Phi)(1 + K'_1 S \theta) + \alpha_A K'_1 S \theta} \right] \quad (13)$$

La conversion de A :

$$q_t = 1 - \frac{a_1 + a_2}{a_0}$$

peut alors être calculée pour diverses valeurs de Φ . Pour cela, il faut connaître la variation de S avec Φ . VERMEULEN et collaborateurs [10] ont donné une corrélation qui permet d'écrire :

$$S(\Phi) = \frac{6(1 - \Phi)}{d_0 f(\Phi)} \quad (14)$$

d_0 étant le diamètre moyen des gouttes de phase dispersée pour $\Phi = 0,5$ et $f(\Phi)$ une relation fournie par les auteurs. d_0 peut être connu à partir de la corrélation des mêmes auteurs ou à partir de celle de RODGER, TRICE et RUSHTON [4] donnant $S(0,5)$ en fonction des propriétés physiques du système.

La relation entre q_t et Φ serait difficilement exploitable, aussi avons-nous préféré traiter numériquement un exemple pour montrer l'effet des variations de Φ . Les données suivantes ont été choisies.

$$d_0 = 10^{-1} \text{ cm};$$

$$V = 10^3 \text{ cm}^3;$$

$$k\theta = 1;$$

$$F = 1 \text{ cm}^3/\text{sec};$$

$$\alpha_A = 1;$$

$$K'_1 \text{ variant entre } 2 \cdot 10^{-8} \text{ et } 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

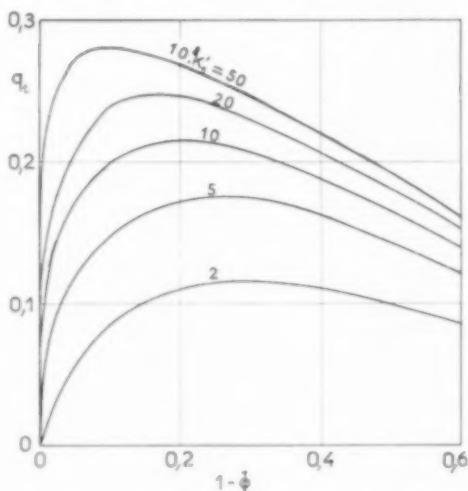


FIG. 4. Conversion en fonction de la fraction de phase dispersée dans l'étage.

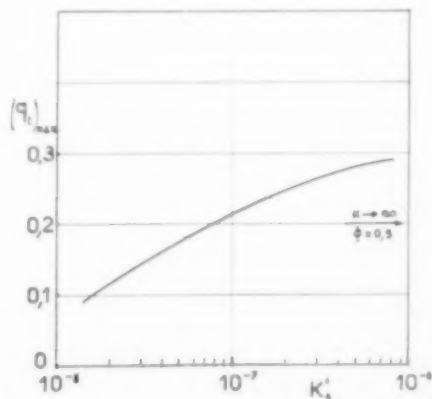


FIG. 5. Conversion maximale en fonction du coefficient de transfert de masse.

Les résultats sont résumés dans les Figs. 4 et 5, où sont tracées les courbes $q_t(\Phi)$ avec K'_1 comme paramètre et la courbe q_t maximum en fonction de K'_1 . L'existence d'une valeur optimum de Φ y apparaît clairement. La valeur de q_t obtenue en supposant l'équilibre entre les phases réalisées et $\Phi = 0,5$ est reportée sur la courbe de la Fig. 5. On voit que cette dernière valeur ($q_t = 0,2$) peut nettement être dépassée avec un coefficient de transfert pourtant fini.

PARTIE THEORIQUE—II

REACTEUR ETAGE — REACTIONS DANS LES DEUX PHASES

Dans ce qui précède, on a supposé que la réaction n'avait lieu que dans une seule phase. Les calculs qui ont été faits peuvent cependant s'appliquer au cas où la réaction aurait lieu dans les deux phases; il faudrait simplement ajouter dans les équations un terme tenant compte de la réaction dans la phase 1, ce qui ne complique que très légèrement le calcul.

A titre d'illustration, nous allons considérer le cas d'un réacteur étagé et rechercher comme précédemment le rapport des phases optimum. Le système est schématisé Fig. 6; la réaction du premier ordre, $A \rightarrow B$, a lieu dans les deux phases et les constantes de vitesses sont respectivement k_1 et k_2 .

Comme précédemment les bilans massiques fournissent :

$$a_2 = \frac{a_0 - a_1 \{1 + [(k_1 V_1)/F]\}}{1 + [(k_2 V_2)/F]} \quad (15)$$

et

$$a_1 = \frac{a_0 \{F [1 + k_2 (V_2/F)] + \alpha_A K' VS\}}{[1 + k_2 (V_2/F)] [F + K' VS + k_1 (V_1/F)] + \alpha_A K' V [1 + k_1 (V_1/F)] S} \quad (16)$$

On supposera que la phase 2 est la phase continue et posera

$$\Phi = (V_2/V) \quad \text{et} \quad 1 - \Phi = (V_1/V)$$

S est encore donné au moyen de la formule (14) et de la corrélation de VERMEULEN.

On a pris les données numériques suivantes :

$$d_0 = 10^{-1} \text{ cm};$$

$$k_2 (V/F) = 1; \quad \alpha_A = 1;$$

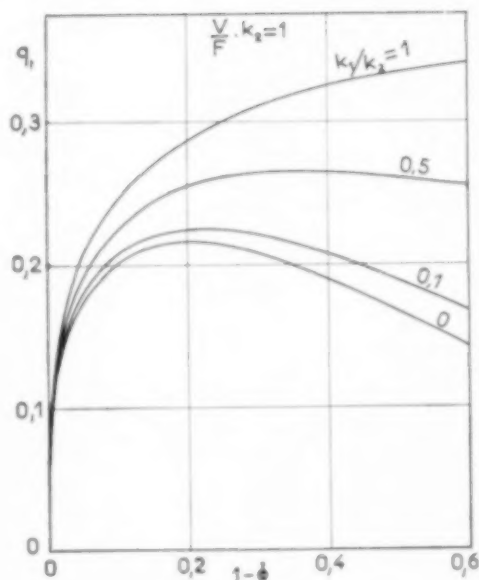
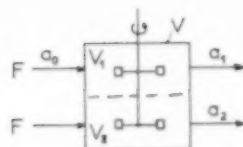


FIG. 6. Conversion en fonction du pourcent de phase dispersée dans l'étage. Réaction $A \rightarrow B$ dans les deux phases.

$$V = 10^3 \text{ cm}^3;$$

$$F = 1 \text{ cm}^3/\text{sec};$$

$$K' = 10^{-7} \text{ cm}^{-2}/\text{sec}$$

et fait varier le rapport k_1/k_2 de 0 à 1. Le pourcent transformé $q_t = 1 - (a_1 + a_2)/a_0$ a été calculé pour chaque cas en fonction de Φ ; les résultats sont traduits au moyen des courbes de la Fig. 6. Le rapport optimum des phases apparaît sur ces

courbes, de moins en moins net cependant quand le rapport k_1/k_2 croît.

(B) PARTIE EXPERIMENTALE

Dans les expériences rapportées ici, nous avons cherché uniquement les moyens de faire varier ϵ , de le rendre plus grand ou plus petit que l'unité suivant le cas, ceci en l'absence de toute réaction chimique.

(a) Appareillage et mode opératoire

L'appareil employé est schématisé par la Fig. 7. Un mélangeur d'un volume de quatre litres (bêcher en pyrex) est alimenté en continu en heptane et eau. Les débits F_1 et F_2 de ces fluides sont mesurés au

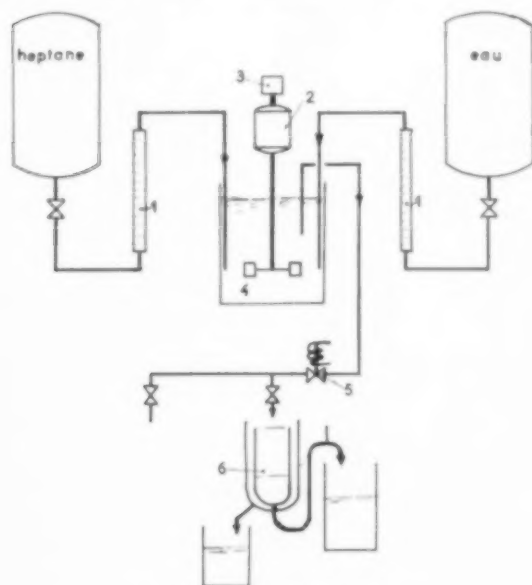


FIG. 7. Schéma de l'appareillage.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Rotamètres | 4. mélangeur |
| 2. moteur | 5. vanne électromagnétique |
| 3. dynamo tachymétrique | 6. décanteur. |

moyen de rotamètres. L'agitateur est du type turbine à six lames plates et le mélangeur est muni de quatre baffles. Le niveau dans le mélangeur est maintenu constant grâce à un flotteur solidaire d'un contact qui actionne une vanne électromagnétique réglant le soutirage. L'heptane et l'eau sont séparés dans un décanteur et il est ainsi possible de mesurer les débits respectifs de chaque phase à la sortie (F_{1S} et F_{2S}).

L'opération consiste à fixer F_1 et F_2 à une certaine valeur et à attendre que le régime permanent s'établisse. Pour cela on mesure les débits à la sortie et lorsqu'ils deviennent identiques à ceux d'alimentation, on sait que le régime permanent est atteint. On coupe alors les alimentations et le soutirage, et arrête l'agitation. Après séparation des phases dans le mélangeur, on mesure le volume de chacune d'elles à l'aide de la graduation placée le long d'une génératrice du bêcher qui a pu être ainsi jaugé au préalable.

Produits employés : eau de la ville. Heptane A.S.T.M. Phillips Petroleum Co. Tension interfaciale : 37 dyn/cm.

(b) Résultats expérimentaux. (i) Régime permanent

Soutirage simple. Le moyen le plus simple de réaliser le soutirage est d'utiliser un simple tube ($\phi = 6$ mm) plongeant dans le mélange des deux phases. Quelques expériences ont été faites avec ce type de soutirage et ont montré qu'il était difficile d'avoir une valeur de ϵ différente de l'unité, du moins aux niveaux d'agitation utilisés en pratique. Cette observation concorde avec celles de quelques auteurs qui ont publié des mesures du rapport des volumes des phases dans un mélangeur (9).

Nous n'avons fait que peu de mesures avec le soutirage simple, car le cas intéressant en pratique est celui où l'agitation est relativement intense pour favoriser le transfert de masse et dans un tel cas il semble logique, comme l'ont montré les essais, que ϵ soit égal à l'unité. Nous avons donc cherché un système permettant de réaliser ϵ différent d'un, même avec une agitation intense.

Soutirage avec zone morte. Nous avons imaginé de créer une zone morte à l'endroit du soutirage de manière à produire une décantation partielle et de soutirer ainsi plus ou moins d'une des deux phases. Les deux systèmes utilisés sont donnés Figs. 8 et 9; dans les deux cas, le tube de soutirage est entouré d'un tube de diamètre supérieur ($\phi = 28$ mm) à l'intérieur duquel se produit la décantation partielle. Suivant que le point de soutirage est au sommet ou au bas de la zone morte, on obtiendra une valeur de ϵ plus grande ou plus petite que l'unité.

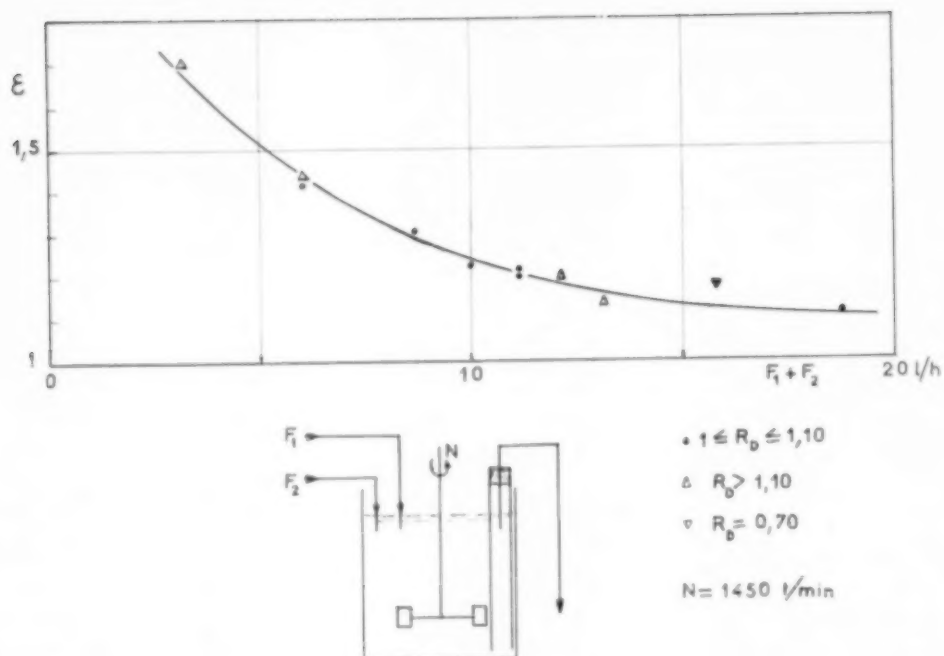


FIG. 8. Soutirage avec zone morte type 1. Variation de ϵ en fonction de la somme des débits.

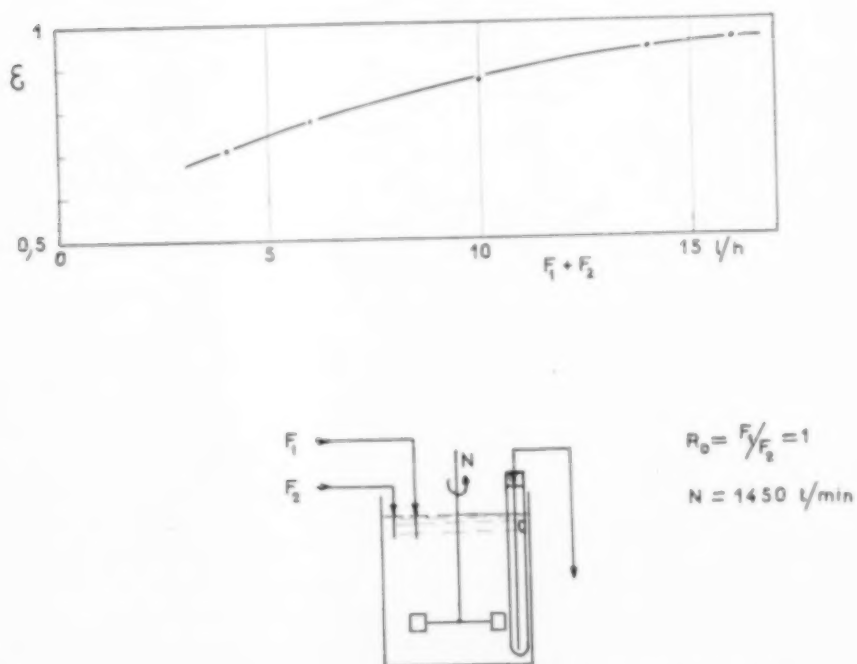


FIG. 9. Soutirage avec zone morte type 2. Variation de ϵ en fonction de la somme des débits.

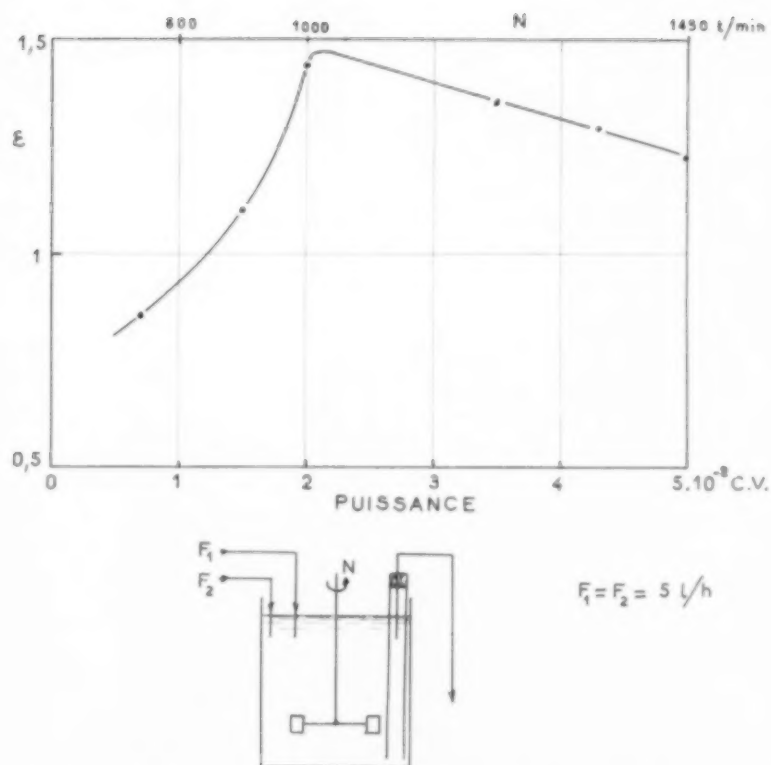


FIG. 10. Soutirage avec zone morte type I. Variation de ϵ en fonction de la puissance d'agitation.

Les expériences réalisées sont rapportées dans le Tableau 1. Les essais ont été effectués en vue de mettre en évidence l'influence de deux grandeurs :

la somme des débits, $F_1 + F_2$ (Figs. 8 et 9);

la vitesse de rotation de l'agitateur, N (Fig. 10).

Il semble logique que lorsque la somme des débits augmente, ϵ tende vers l'unité. En effet, quand $F_1 + F_2$ croît, le temps de séjour du mélange dans la zone de décantation décroît, et par suite l'effet de la zone morte tend à disparaître. En ce qui concerne la vitesse de rotation de l'agitateur, il est normal que lorsque N diminue, $|\epsilon - 1|$ croisse; en effet, le diamètre moyen des gouttelettes de phase dispersée varie comme $1/\sqrt{N}$ (9) et la décantation est d'autant plus rapide que les gouttelettes sont plus grosses. Cependant en dessous d'une certaine valeur de N , il y a une séparation partielle des deux phases dans le mélangeur, ce qui tend à faire redécroître $|\epsilon - 1|$. Dans le cas de la Fig. 10, en dessous de 1000 tours/min, de l'heptane s'accumule à la surface libre du mélangeur et ϵ décroît. Dans cette figure les valeurs de ϵ ont été portées en fonction de la puissance absorbée par l'agitation; cette dernière valeur a été calculée comme indiquée dans la référence [5].

Lors de l'établissement de la courbe de la Fig. 8, certaines mesures se sont trouvées tout d'un coup non reproductibles. Comme l'heptane était recyclé, nous avons pensé qu'une impureté avait souillé l'heptane et fait varier la tension interfaciale. Des mesures de tension interfaciales nous ont montré qu'effectivement, cette grandeur avait varié de 37 à 32 dyn/cm. Nous avons alors distillé l'heptane et les mesures se sont trouvées à nouveau reproductibles.

(ii) Régime transitoire

Pour certains essais, nous avons mesuré à intervalles de temps réguliers, le rapport des débits à la sortie et le rapport des volumes des phases dans le mélangeur. Nous avons ainsi observé qu'il existait un rapport constant k entre le rapport des volumes des phases dans le mélangeur et le rapport des débits à la sortie. On peut donc écrire :

$$k = (V_2/V_1)(F_{1S}/F_{2S}) \quad (17)$$

Si on appelle C_i la fraction de phase légère dans le mélangeur et C_s la fraction de cette même phase dans le soutirage, on a :

$$\frac{C_s}{1 - C_s} = k \frac{C_i}{1 - C_i}$$

d'où

$$C_s = \frac{k C_i}{1 + (k - 1) C_i} \quad (18)$$

Le bilan massique autour du mélangeur fournit l'équation :

$$C_e - C_s = \theta \frac{dC_i}{dt} \quad (19)$$

avec

$$C_e = F_1/(F_1 + F_2) \text{ et } \theta = (V_1 + V_2)/(F_1 + F_2)$$

Par substitution de (18) dans (19) et intégration on obtient :

$$\frac{k - 1}{(k - 1) C_e - k} (C_i - C_{i0}) - \frac{k}{[(k - 1) C_e - k]^2} \log \left| \frac{C_e + [(k - 1) C_e - k] C_i}{C_e + [(k - 1) C_e - k] C_{i0}} \right| = \frac{t}{\theta} \quad (20)$$

C_{i0} étant la fraction de phase légère dans le mélangeur au temps zéro.

A partir des valeurs expérimentales de k obtenues pour les expériences 8 et 9, ($k = 1,20$) la courbe théorique :

$$\frac{1 - C_s}{C_s} = f(t)$$

a pu être tracée en se basant sur l'équation (20). Cette courbe est donnée Fig. 11, ainsi que les points expérimentaux correspondants. On voit que l'analyse ci-dessus rend assez bien compte du phénomène et il nous est ainsi possible d'avoir une idée générale du régime transitoire ou de la période de démarrage d'un mélangeur doté d'un soutirage avec zone morte. La Figure 12 schématise les variations des grandeurs F_1/F_2 , V_1/V_2 et F_{1S}/F_{2S} durant cette période de mise en régime stationnaire.

Il est à noter que si la relation (17) est vérifiée jusqu'à l'obtention du régime permanent, on doit avoir $k = \epsilon$. C'est bien ce qui a été trouvé pour les expériences 8 et 9. Ainsi, une simple mesure en régime permanent permettra de prédire le régime transitoire.

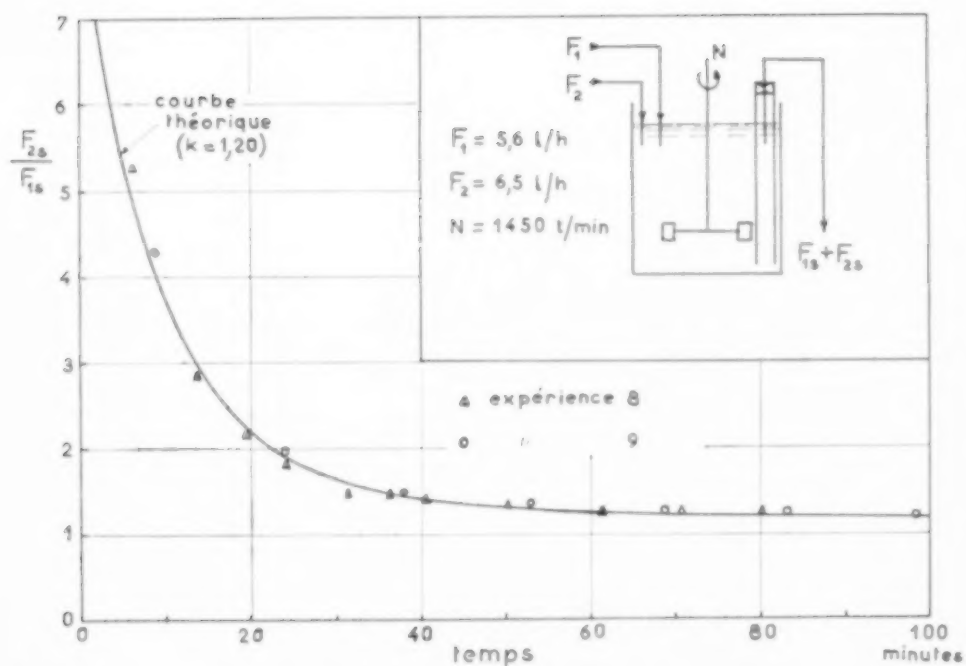


FIG. 11. Soutirage avec zone morte type 1. Régime transitoire : rapport des débits à la sortie du mélangeur en fonction du temps.

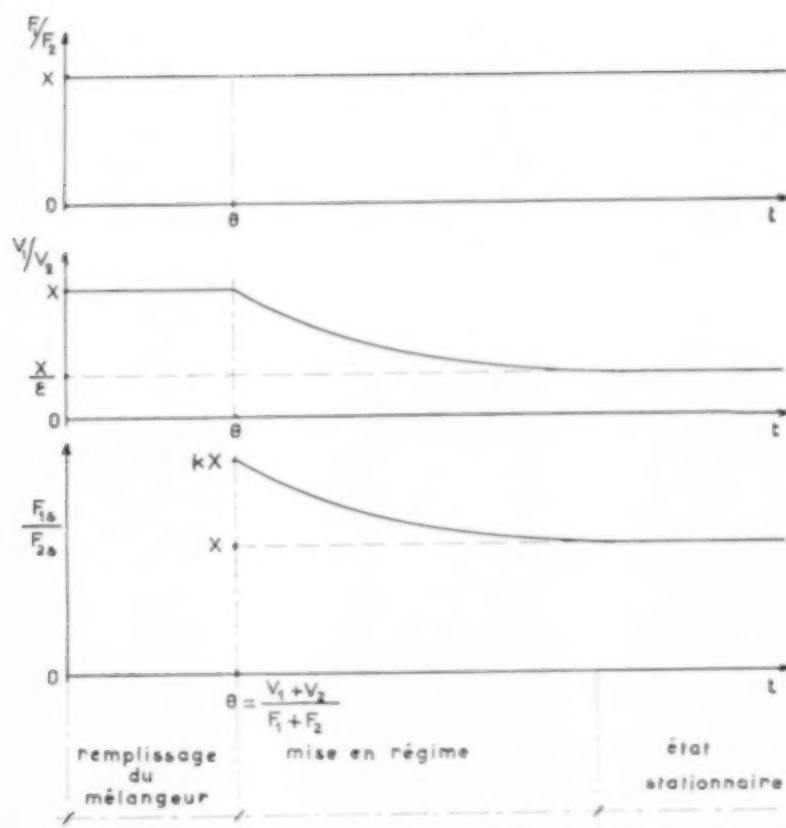


FIG. 12. Variations de diverses grandeurs lors du démarrage d'un mélangeur muni d'un soutirage avec zone morte.

Calcul des réacteurs pour la mise en oeuvre de réactions où deux phases liquides interviennent

Tableau 1

Expérience (n°)	N (tours/min)	F ₁ (l/h)	F ₂ (l/h)	R _D = F ₂ /F ₁	R = V ₂ /V ₁	ε = (R/R _D)	Soutirage
1	1 450	1,2	2,0	1,66	2,82	1,70	I
2	1 450	3,0	3,0	1,00	1,41	1,41	..
3	1 450	2,65	3,3	1,25	1,80	1,44	..
4	1 450	4,15	4,45	1,07	1,39	1,30	..
5	1 450	5,0	5,0	1,00	1,23	1,23	..
6	1 450	5,55	5,55	1,00	1,20	1,20	..
7	1 450	5,55	5,55	1,00	1,22	1,22	..
8	1 450	5,6	6,5	1,16	1,40	1,20	..
9	1 450	5,6	6,5	1,16	1,39	1,20	..
10	1 450	9,20	6,5	0,706	0,83	1,18	..
11	1 450	9,15	9,55	1,04	1,15	1,11	..
12	1 450	5,6	7,5	1,34	1,52	1,14	..
13	1 450	3,0	3,0	1,00	0,775	0,775	II
14	1 450	5,0	5,0	1,00	0,870	0,870	..
15	1 450	2,0	2,0	1,00	0,71	0,71	..
16	1 450	7,0	7,0	1,00	0,94	0,94	..
17	1 450	8,0	8,0	1,00	0,96	0,96	..
18	730	5,0	5,0	1,00	0,86	0,86	I
19	875	5,0	5,0	1,00	1,10	1,10	..
20	1 000	5,0	5,0	1,00	1,44	1,44	..
21	1 170	5,0	5,0	1,00	1,35	1,35	..
22	1 300	5,0	5,0	1,00	1,29	1,29	..

CONCLUSION

D'après les expériences rapportées ici, la certitude de pouvoir faire varier le rapport des volumes des phases dans un sens convenable semble acquise. De plus les considérations théoriques quoique présentées avec quelques approximations, ne laissent pas de doute sur le fait que si le volume de la phase réactive est ajusté à sa valeur optimum, la production du réacteur se trouvera accrue. Quoique dans l'état actuel des recherches le gain de conversion que permettrait de réaliser une modification très simple de l'appareillage ne puisse pas être prédit, il serait cependant intéressant d'en tirer profit dans la pratique industrielle.

Reconnaissance—L'auteur remercie la direction de l'Institut Français du Pétrole de lui avoir permis de faire cette communication.

NOTATION

A, B = composés A, B	<i>s. d.</i>
a, b = concentration des composés A, B , en mole/l.	mole L^{-3}
C = fraction de phase légère	<i>s. d.</i>
D = diffusivité	$L^2 T^{-1}$
F = débit volumétrique	$L^3 T^{-1}$

k = constante de vitesse de réaction :	
1 ^{er} ordre	T^{-1}
2 ^e ordre	mole $^{-1} L^3 T^{-1}$
ou constante sans dimension	
K = coefficient de transfert de masse	T^{-1}
$K' = K/S$	$T^{-1} L^{-3}$
n = numéro d'étage	<i>s. d.</i>
N = (nombre de tours de l'agitateur)	T^{-1}
(nombre total d'étages)	<i>s. d.</i>
P = puissance mécanique en CV.	$ML^2 T^{-3}$
$R = V_1/V_2$ rapport des volumes des phases dans un étage	<i>s. d.</i>
S = surface d'interface par unité de volume	L^2
t = temps	T
V = volume	L^3
x_A = coefficient de partition du composé A	<i>s. d.</i>
ϵ = défini par l'équation $V_1/V_2 = (1/\epsilon)(F_1/F_2)$	<i>s. d.</i>
θ = temps de séjour moyen	T
δ = épaisseur effective du film	L
Φ = fraction de phase continue dans un étage	<i>s. d.</i>

Indices

0, 1, 2 . . . n . . . N	= se rapporte au numéro de l'étage
A, B . . .	= se rapporte au constituant A, B .
1, 2	= se rapporte à la phase 1 ou 2
e	= indique que la quantité est prise à l'entrée du mélangeur
s	= indique que la quantité est prise à la sortie du mélangeur
i	= indique que la quantité est prise dans le mélangeur.

REFERENCES

- [1] HOEMANN H. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 113.
- [2] PIET E. L., PENNEY W. H. et TRAMBOUZE P. A paraître dans *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*
- [3] RIETEMA K. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 103.
- [4] RODGER N. A., TRICE V. G. et RUSHTON J. H. *Chem. Engng. Progr.* 1956 **52** 515.
- [5] RUSHTON J. H., COSTICH E. W. et EVERETT H. J. *Chem. Engng. Progr.* 1950 **46** 395 et 467.
- [6] SEARLE R. et GORDON K. F. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1957 **3** 490.
- [7] SHERWOOD T. K. et PIGFORD R. L. *Absorption and Extraction*. McGraw-Hill, New York 1952.
- [8] TRAMBOUZE P., TRAMBOUZE M. T. et PIET E. L. A paraître dans *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*
- [9] TREYBAL R. E. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 202.
- [10] VERMEULEN T., WILLIAMS G. M. et LANGLOIS G. E. *Chem. Engng. Progr.* 1955 **51** 85.

DISCUSSION

Dr. VAN DE VUSSE : Je veux bien exprimer mon appréciation pour l'article intéressant de M. Trambouze. Puis, je veux fixer l'attention de M. Trambouze sur l'expression très simple qu'on peut obtenir en cas de stoechiométrie ($F_1 a_0 = F_2 b_{n+1}$) avec un arrangement à contre-courant. Dans ce cas-là la formule (4) se laisse réduire à l'équation :

$$a_n = \left(\frac{A'}{B'}\right)^{n/2} \left(\text{ou } \frac{kV_2}{F_2} = \frac{(a_0/a_n)^n - 1}{a_n + a_0} \right).$$

Cette formule a déjà été mentionnée au 1^{er} Symposium *Génie des Réactions Chimiques*, discussion p. 122.

Il est peut-être intéressant de comparer l'arrangement à contre-courant à l'arrangement à cocourant (voir figure). On voit bien que l'opération à contre-courant est supérieure à l'opération à cocourant.

Dr. TRAMBOUZE : Je remercie M. Van de Vusse de la précision qu'il apporte ainsi. J'avoue que je n'avais pas vu la simplification mentionnée. La comparaison chiffrée entre systèmes à contre-courant et à cocourant est de plus fort intéressante.

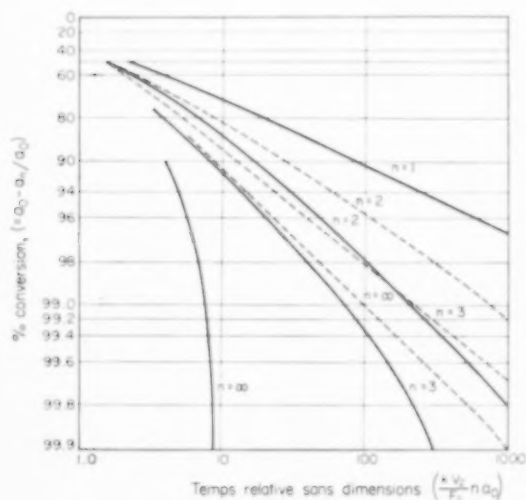


FIG. 1. Relation entre conversion et temps relatif pour des réactions irréversibles de deuxième ordre.

— opération à contre courant
 - - - - - opération à cocourant
 n = nombres d'étages

Professor PIRET : As indicated by Dr. Trambouze, we have already considerably developed in recent years at the University of Minnesota, the theory of a chemical processing method which we have chosen to call "extractive reaction."

The term "extractive reaction" is analogous to the term

"extractive distillation." By extractive reaction we refer to a process wherein an immiscible phase is deliberately added to a chemical reacting system with the objective of favourably affecting the direction or yield of a desired reaction.

Several papers of this symposium have properly concerned themselves with maximizing the yields in chemical reactor systems. Professor Denbigh has again treated in a very clear manner the optimum distribution of volumes for homogeneous reactions where one component controls the rate process; others have further considered the classical effects of temperature and pressure gradients, and Professor Schoenemann and Dr. Hofmann have given us good examples of the favourable effects of solvent streams added to an industrial reaction. This last we would like to call an extractive reaction process. We hope to see other examples follow. Dr. Trambouze has brought to our attention a very simple method of increasing yields by mechanically affecting the phase ratios in the reactor. Other interesting papers follow. Certainly much is being added in this symposium and in the recent literature in other parts of the world to our ability to optimize reactor performance. Excellent consequences of this work should be forthcoming in the industries using chemical engineers.

Dr. TRAMBOUZE : Thank you Professor Piret, I think that there is no answer to be given.

Professor Dr. SCHIEMANN : Nach dem Apparateschema, z.B. Fig. 7 scheinen die verschiedenen Arten der Reaktionsführung nach Fig. 8, 9 oder 10 gut geeignet für Demonstrationsversuche.

Können geeignete chemische Systeme angegeben werden, die diese verschiedenen Abarten der 2-Phasen-Umsetzung gut ergeben? Am besten wären solche chemischen Reaktionen, die so schnell verlaufen, dass in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde die Messwerte zur Reaktor-Berechnung erhalten werden.

Dr. TRAMBOUZE : L'appareil de la Fig. 7 a été volontairement réalisé aussi simple que possible. Cependant cela ne limite en rien l'applicabilité de ce qui a été dit à des systèmes plus compliqués et mieux adaptés à la réalisation d'une réaction chimique. Si l'applicabilité à des cas pratiques n'est pas limitée, par contre l'amplitude de la modification du rapport des phases qui sera réalisée dépend des propriétés physico-chimiques du système. On peut penser que la méthode sera utilisable dans le cas de nitrations par exemple, ainsi que pour des systèmes où on utilise le procédé de réaction extractive signalé par le Prof. Piret.

L'amélioration que nous proposons ne semble pas non plus être uniquement applicable à des réactions chimiques rapides. Au contraire les équations obtenues (12 par exemple) résultent d'un modèle de calcul qui suppose la réaction pas trop rapide (cf. équation 9). En effet pour des réactions plus rapides, on ne pourrait plus admettre que la valeur du coefficient de transfert de masse n'est pas modifiée par la réaction chimique.

F2. Reaction kinetics of the Shell air-solutizer sweetening process

H. GROOTHUIS

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(Shell Internationale Research Maatschappij N.V.)

Abstract—The Shell air-solutizer sweetening process converts the malodorous mercaptans present in certain gasoline fractions into less pungent disulphides. This is accomplished by contacting the gasoline, in which oxygen has been dissolved, with an aqueous solution of potassium hydroxide and certain organic compounds. The latter may be fatty or cresylic acids, which are added to increase the solubility of the mercaptans, and are therefore known as "solutizers".

During the contacting, usually carried out in a continuously operated stirred tank reactor, mercaptans and oxygen are transferred to the alkaline solution, where the conversion into disulphides occurs.

This paper deals with results of experiments and calculations concerned with the influence of the main process variables on the rate of mercaptan conversion. The reaction between oxygen and mercaptans was found to be first order in the oxygen concentration and of the order 0.25 in the mercaptan concentration. The influence of the rate of mass transfer on the over-all rate of conversion was also investigated.

It is concluded from the data that even at a stirring energy as high as 5 h.p./m³ the over-all rate of conversion is still limited by the rate of oxygen transfer.

Zusammenfassung—Mit Hilfe des Shell air-solutizer sweetening-Verfahrens werden übelriechende Mercaptane, die in bestimmten Benzinfraktionen vorhanden sind, in weniger scharf riechende Disulfide umgesetzt. Dies wird dadurch erreicht, dass man Benzin, in dem Sauerstoff gelöst wurde, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxyd und bestimmten organischen Verbindungen in Kontakt bringt. Letztere können Fett- oder Kresylsäuren sein, die zur Steigerung der Löslichkeit der Mercaptane zugesetzt werden, und deshalb als "Solutizers" bezeichnet werden.

Während des Kontaktes, der gewöhnlich in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel erfolgt, werden Mercaptane und Sauerstoff der alkalischen Lösung zugeführt, wo die Umsetzung in Disulfide stattfindet.

Dieser Aufsatz bezieht sich auf die Ergebnisse von Versuchen und Berechnungen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Mercaptanumsetzung. Es ergab sich, dass die Reaktion zwischen Sauerstoff und Mercaptanen in der Sauerstoffkonzentration von der 1. Ordnung und in der Mercaptankonzentration von der Ordnung 0,25 war. Es wurde gleichfalls eine Uebersuchung über den Einfluss der Stoffübertragungsgeschwindigkeit auf die Umsetzungsgeschwindigkeit angestellt.

Aus den Unterlagen ergibt sich, dass sogar bei einer Rührleistung von 5 PS/m³ die Umsetzungsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit von Sauerstoffübergang beschränkt wird.

Résumé—Le procédé Shell air-solutizer sweetening convertit les mercaptans malodorants contenus dans certaines fractions de gazoline en bisulfures moins âcres. Cela est réalisé en mettant la gazoline, dans laquelle on a dissous de l'oxygène, en contact avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et de certains composés organiques. Ces derniers peuvent être des acides gras ou crésyliques, qui sont ajoutés en vue d'augmenter la solubilité des mercaptans et qui, pour cette raison, sont connus sous le nom de "solutizers".

Pendant le contact, qui, en général, est réalisé dans un réacteur bien agité et fonctionnant en continu, les mercaptans et l'oxygène sont transférés à la solution alcaline, dans laquelle a lieu la conversion en bisulfures.

La présente communication traite des résultats d'expériences et de calculs concernant l'influence des variables principales du processus sur la vitesse de conversion des mercaptans. On a constaté que la réaction entre l'oxygène et les mercaptans était d'ordre 1, en ce qui concerne la concentration de l'oxygène, et d'ordre 0,25, en ce qui concerne la concentration des mercaptans. On a examiné également l'influence de la vitesse de transfert de masse sur la vitesse de conversion.

On a conclu des données que, même à une énergie d'agitation de 5 C.V./m³, la vitesse de conversion est encore limitée par la vitesse de transfert de l'oxygène.

1. INTRODUCTION

AN IMPORTANT step in the refining of gasolines is the removal or conversion of mercaptans. These sulphur compounds have an obnoxious smell and in "odour sweet" products – as required by the marketing specifications – the allowable concentration of mercaptan sulphur generally should not exceed 10–15 p.p.m.

The air-solutizer sweetening process has been developed to convert the mercaptans into the odouriferous disulphides. This is accomplished by contacting the gasoline with an alkaline solution in the presence of air. During this contact, mercaptans and air dissolved in the hydrocarbon phase are transferred to the alkaline solution, where the mercaptans are oxidized to disulphides. The latter compounds are insoluble in the alkaline phase and in consequence are transferred again to the gasoline. To increase the solubility of mercaptans in the alkaline phase, organic compounds, known as "solutizers", are added to it. Very effective "solutizers" for this purpose are the fatty and cresylic acids. Some of the latest developments of the process have recently been described by LE NOBEL and CHOUFOER [1].

Gasolines to be treated may be of widely varying origin and chemical composition but as a rule the products all have to meet the same stringent specification concerning odour, corrosivity, colour, etc. These properties all depend to a large extent on the conditions applied in the sweetening process. Change of the gasoline feed will therefore in general necessitate a change in process conditions, of which temperature, residence time and the excess of oxygen supplied are the most important.

To enable a rapid adjustment of the process variables to their most favourable values, a study has been made of the kinetics of the process, which may be regarded as an example of a chemical reaction in which the two reactants both have to be transferred to the phase in which the reaction occurs.

2. PROCESS SCHEME AND PRELIMINARY PROCESS ANALYSIS

Fig. 1 shows a flow scheme of the essential part of the process. Gasoline and solutizer solution are fed to the reactor, where a stirrer effects an intimate

contact between the two liquids. The mixture leaving the reactor is separated in the settler from which the heavy alkaline phase is recirculated. Before the gasoline enters the reactor an appropriate amount of air is added to it. A working pressure of 4 to 5 atg is maintained in the installation to ensure a rapid dissolution of this air and to prevent the formation of a gas phase in the reactor.

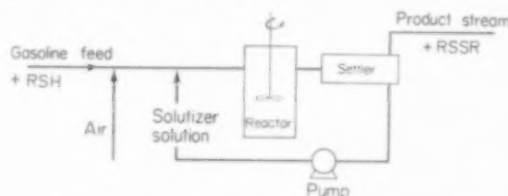
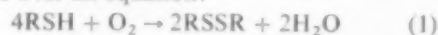


FIG. 1. Flow scheme of air-solutizer process.

In the reactor the following steps must be distinguished:

- (1) Transfer of mercaptans and oxygen from the gasoline to the solutizer phase.
- (2) Reaction of mercaptans and oxygen in this phase to disulphides and water, according to the over-all equation:



- (3) Transfer of disulphides from the solutizer phase to the gasoline.

As the chemical reaction is irreversible the concentration of disulphides and the rate of their transfer to the gasoline will not influence the over-all rate of the conversion. Hence the process can be described by the mass-transfer equations for mercaptan and oxygen, together with the material balance and an equation for the rate of the chemical reaction.

If the two-film concept is used to describe the mass transfer, the equations for stationary conditions become:

$$F(c_0 - c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}} = K_{\text{ox}} V_{\text{sol}} \left(c_e - \frac{c^{\text{sol}}}{H_{\text{ox}}} \right)_{\text{ox}} \quad (2)$$

$$F(c_0 - c_e)_{\text{s}}^{\text{hc}} = K_{\text{s}} V_{\text{sol}} \left(c_e - \frac{c^{\text{sol}}}{H_{\text{s}}} \right)_{\text{s}} \quad (3)$$

$$(c_0 - c_e)_{\text{s}}^{\text{hc}} = 4(c_0 - c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}} \quad (4)$$

$$F(c_0 - c_e)_{\text{s}}^{\text{hc}} = k V_{\text{sol}} (c_{\text{ox}}^{\text{sol}})^m (c_{\text{s}}^{\text{sol}})^n \quad (5)$$

where:

F = hydrocarbon feed rate m^3/hr
 V_{sol} = amount of solutizer solution in reactor m^3

H = distribution coefficient (= ratio of equilibrium concentrations in solutizer and gasoline phase, both in kg/m^3)

K = over-all mass-transfer coefficient (product of the over-all film coefficient – based on the gasoline phase – and the interfacial area per unit solutizer volume)

k = rate constant for the chemical reaction (dimensions depending on the orders m and n)

c_0 and c_e are concentrations in feed and product, respectively kg/m^3

Subscripts ox and s refer to oxygen and mercaptan sulphur; superscripts hc and sol are used to indicate the hydrocarbon and solutizer phase.

In principle $(c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}}$, $c_{\text{ox}}^{\text{sol}}$ and $c_{\text{s}}^{\text{sol}}$ can be eliminated from this set of equations to give the final concentration of mercaptans in the gasoline as a function of the initial mercaptan and oxygen concentrations, the two mass-transfer coefficients and the factors governing the homogeneous chemical reaction. A complete study of the heterogeneous process would therefore involve the separate determination of K_{ox} , K_{s} and k , while the orders of the reaction would have to be known. This procedure is seriously hampered, however, by the extremely low solubility of oxygen in the solutizer phase. This amounts to as little as about 0.5 ml of gas per l. of liquid, while under the experimental conditions more than 1000 times this amount disappears per hr by reaction. Consequently $c_{\text{ox}}^{\text{sol}}$ cannot be determined and K_{ox} and k cannot be evaluated from experimental data.

The oxidation of primary mercaptans in caustic solutions has been studied before by VAN DE VUSSE [2]. On the strength of his experimental results he concludes that the chemical reaction will be first order in the oxygen and zero order in the mercaptan concentration, as long as the mercaptan concentration is high as compared with that of oxygen. As this doubtless is the case in the air-solutizer process, values of $m = 1$ and $n = 0$ were substituted in equation (5). The solution then becomes:

$$\frac{F}{V_{\text{sol}}}(c_0 - c_e)_{\text{s}}^{\text{hc}} = A'(c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}} \quad (6)$$

with

$$A' = \frac{kH_{\text{ox}}}{1 + (kH_{\text{ox}}/4K_{\text{ox}})} \quad (7)$$

As $H_{\text{ox}}(c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}}$ is equal to the maximum concentration of oxygen in the solutizer phase, the quotient $1/[1 + (kH_{\text{ox}}/4K_{\text{ox}})]$ represents the degree of saturation of the oxygen in that phase and the factor A' is proportional to it.

Two extreme cases can be distinguished:

(a) $kH_{\text{ox}} \ll 4K_{\text{ox}}$ The solutizer phase is saturated with oxygen and the oxidation rate is determined only by the rate of the chemical reaction.

(b) $kH_{\text{ox}} \gg 4K_{\text{ox}}$ In this case the oxygen concentration in the solutizer phase $\rightarrow 0$. The oxidation takes place at the interface and the rate is given by $4K_{\text{ox}} \times (c_e)_{\text{ox}}^{\text{hc}}$.

K_{ox} is now reduced to the product of the individual film coefficient at the hydrocarbon side and the interfacial area per unit solutizer volume.

Experiments have been carried out to check the validity of equation (6) and to determine the value of the rate factor A' under actual conditions as a function of temperature and stirring power.

3. EXPERIMENTAL METHOD

Experiments were carried out under continuous-flow conditions. The set-up of the equipment was essentially equal to that given by Fig. 1. The cylindrical reactor, which had a volume of 600 ml, was provided with baffles and agitated by a flat-blade turbine impeller. It was fed with *isooctane*, in which pure primary mercaptans were dissolved in concentrations varying from 50–200 p.p.m ($35\text{--}140 \times 10^{-3} \text{kg/m}^3$, expressed as mercaptan sulphur), thus covering the range usually found in untreated gasolines. The reactor contained a measured amount of alkaline solution. This invariably consisted of equal parts by weight of potassium hydroxide, water and cresylic acids; the caustic phase was dispersed in all the experiments. The amount of caustic solution remained

constant during each run as all the solution entering the settler separated almost instantaneously from the hydrocarbon phase and could flow back to the reactor by gravity.

Before each run all air dissolved in the *isooctane* was expelled, after which an accurately measured amount of oxygen was added to the feed stream. Oxygen was used instead of air to enable the measurements to be made at atmospheric pressure.

After stationary conditions had been reached the mercaptan-sulphur concentrations in feed, product and alkaline solution were determined. The amount of sulphur (w) in kg, oxidized per hr and per m^3 of solution, was calculated from:

$$w = \frac{F}{V_{sol}}(c_0 - c_e)_{he} \quad (8)$$

4. DISCUSSION OF EXPERIMENTAL DATA

A first series of runs was carried out with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ as the mercaptan. The hydrocarbon feed was invariably 4.5 l/hr, the solutizer hold-up of the reactor 100 ml, the space velocity (F/V_{sol}) therefore 45 h^{-1} . The initial concentrations of mercaptans and oxygen were varied systematically, while the temperature and the stirring speed were kept constant at 40 °C and 1000 r.p.m., respectively.

The order of the reaction in the oxygen concentration was determined from these experiments by plotting $\log w$ against $\log (c_e)_{ox}^{he}$, using c_s^{sol} as the parameter (Fig. 2). The plot shows a series of parallel straight lines with a slope of 45° with respect to the axis, indicating that the oxidation rate is proportional to the oxygen concentration. A similar plot of $\log w$ against $\log c_s^{sol}$ yielded a value of 0.25 for the order in the mercaptan concentration. In this respect the results differ slightly from those found by VAN DE VUSSE [2].

In all runs the ratio c_s^{sol}/c_e^{he} was constant within the limits of experimental errors and equal to the equilibrium value H_s (approx. 390). Hence it may be concluded that at 1000 r.p.m. there is equilibrium between the mercaptan concentrations in the two phases.

Summarizing, it follows from these experiments that the rate of oxidation can be represented by:

$$w = A(c_e)_{ox}^{he} (H_s c_e)_{s}^{1/4} \quad (9)$$

The mean value of A amounts to 45 (kg/m^3) $^{-1/4}\text{h}^{-1}$.

Similar experiments with $n\text{-C}_8$ mercaptan and

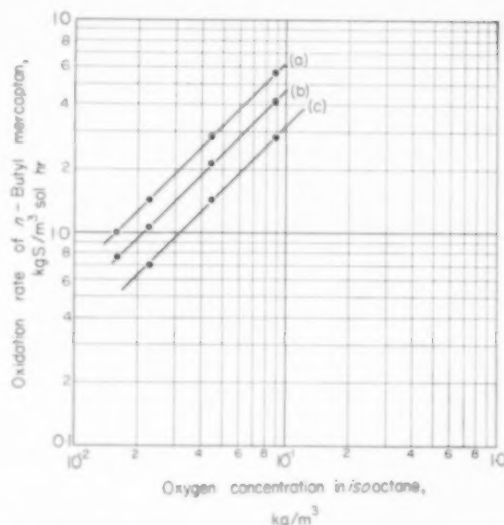


Fig. 2. Oxidation rate as a function of oxygen and mercaptan concentration.

(a) $c_s^{sol} = 3.9 \text{ kg}/\text{m}^3$

(b) $c_s^{sol} = 1.3 \text{ kg}/\text{m}^3$

(c) $c_s^{sol} = 0.26 \text{ kg}/\text{m}^3$

mixtures of $n\text{-C}_4$ and $n\text{-C}_8$ mercaptans gave identical results for the values of A , m and n . Varying the space velocity F/V_{sol} between 20 and 45 by variation of the solutizer hold-up had only a minor effect on A . Equation (9) may therefore be considered as holding for all primary mercaptans and mixtures of them, as long as the stirring energy is high enough to effect equilibrium between the mercaptan concentrations in the two phases.

The influence of temperature was determined from experiments at 20 °C. The rate factor A was now found to be 16 (kg/m^3) $^{-1/4}\text{h}^{-1}$, thus roughly a reduction by a factor 3 for a temperature drop of 20 °C. A higher process temperature is therefore attractive, but a limit is set to it by increasing product discoloration. In practice a temperature of 35 to 40 °C is the maximum allowed.

5. RATE-DETERMINING FACTOR

The influence of the mass-transfer rates on the over-all rate of conversion was studied by means of a series of runs in which the stirring power was systematically varied.

These experiments were carried out at 40 °C and constant initial concentrations of mercaptans and oxygen. The feed rate was constant at 4.5 l/hr, the

Table 1. Influence of power input on the oxidation rate

r.p.m.	Power input P (h.p./m ³)	$(c_0)_{\text{sc}}^{\text{he}}$ (kg/m ³)	$(c_e)_{\text{sc}}^{\text{he}}$ (kg/m ³)	w (kg/m ² h)	$(c_e)_{\text{ox}}^{\text{he}}$ (kg/m ³)	$c_{\text{sc}}^{\text{sol}}$ (kg/m ³)	$\frac{c_{\text{sc}}^{\text{sol}}}{(c_e)_{\text{sc}}^{\text{he}}}$	A (kg/m ³) ^{-1/4} h ⁻¹
1000	4.9	32.6×10^{-3}	0.69×10^{-3}	1.43	44.0×10^{-3}	0.27	390	45
800	2.5	32.6×10^{-3}	1.10×10^{-3}	1.42	44.4×10^{-3}	0.44	400	39
600	1.1	31.6×10^{-3}	1.45×10^{-3}	1.35	44.0×10^{-3}	0.55	380	35
500	0.6	33.6×10^{-3}	6.41×10^{-3}	1.22	45.4×10^{-3}	2.50	390	21

solutizer hold-up invariably 100 ml. The power input P , expressed in h.p./m³ was determined by measurement of the torque exerted on the stirrer axis.

It is seen from the results, listed in Table 1, that the rate factor A increases with increasing power input. As the ratio $c_{\text{sc}}^{\text{sol}}/c_{\text{sc}}^{\text{he}}$ is in all cases equal to its equilibrium value H_{sc} , the transfer of mercaptans may be considered as very rapid. The observed increase of A must therefore be ascribed to a better transfer of the oxygen.

A logarithmic plot of A against P (Fig. 3) shows that A rises about proportional to P for power inputs below 1 h.p./m³.

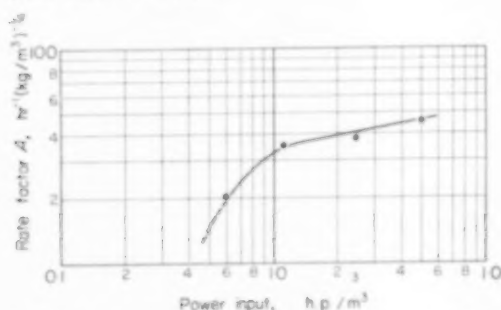


FIG. 3. Influence of power input on oxidation rate factor.

In this region the solutizer dispersion changes gradually from coarse and inhomogeneous to fine and well distributed through the whole reactor. Above 1 h.p./m³ the rate factor increases only proportional to $P^{0.20}$. The main effect of a higher power input is here a further reduction of the droplet size, thus an increase of the interfacial area.

This is in accordance with the results of RODGER *et al.* [3], who determined the interfacial area in dispersed liquid-liquid systems as a function of the stirring speed N and found it to be proportional to

$N^{0.72}$. As $P \sim N^3$ the interfacial area should be proportional to $P^{0.24}$. The experimental results therefore indicate that the oxidation rate mainly depends on the interfacial area which points to a relatively fast reaction and a strong limitation by the oxygen transfer rate. The extent of this limitation can be estimated by calculating the degree of saturation of the solutizer phase in oxygen.

For the case of stationary conditions, a first-order reaction in the diffusing reactant and spherical solutizer droplets, the differential equation is

$$\frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \right) dr = 4\pi r^2 dr k' c \quad (10)$$

and the boundary conditions: $\frac{dc}{dr} = 0$ at $r = 0$

$$c = c^* \text{ at } r = R$$

c = oxygen concentration at distance r from centre of drop

c^* = oxygen concentration at the interface

k' = rate constant of chemical reaction

$$= (k/4) \times (c_{\text{sc}}^{\text{sol}})^{1/4}$$

D = diffusion coefficient of oxygen

R = radius of droplet

The solution of this set of equations gives the local degree of oxygen saturation c/c^* as a function of $R\sqrt{(k'/D)}$ and r/R . Integration over the drop volume gives \bar{c}/c^* as a function of $R\sqrt{(k'/D)}$; this relation is represented in Fig. 4; \bar{c} is the mean oxygen concentration in the droplet.

For evaluation of \bar{c}/c^* , the value of $R\sqrt{(k'/D)}$ has to be calculated. The reaction rate constant k' is not known, but it can be eliminated by means of a second relation, which follows from the experimental results.

Since in a first-order reaction the reaction rate is proportional to the mean concentration, these

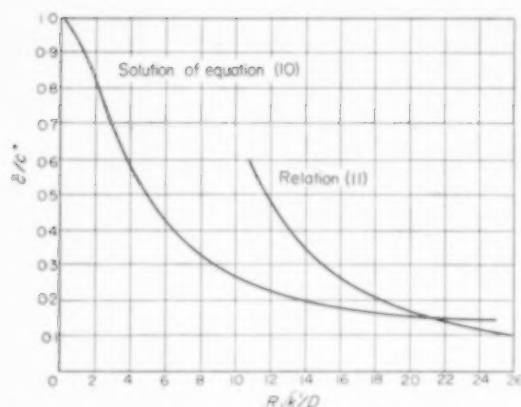


FIG. 4. Determination of the degree of oxygen saturation.

results, expressed as the amount of oxygen w_{ox} in kg consumed per hr and per m^3 solutizer solution, can be written as:

$$w_{ox} = k' \bar{c}$$

and, assuming a uniform drop size, as:

$$\frac{\bar{c}}{c^*} = \frac{w_{ox} R^2}{D c^*} \left(R \sqrt{\frac{k'}{D}} \right)^{-2} \quad (11)$$

This relation is also represented in Fig. 4. For the evaluation of the factor $(w_{ox} R^2)/D c^*$ the following values were used:

$w_{ox} = 1.4$	kg/ m^3 hr (experiment denoted with (1) in Fig. 2)
$D = 0.4 \times 10^{-6}$	m^2 /hr
$R = 0.5 \times 10^{-4}$	m (photographic estimate)

Further, assuming on the strength of the very low solubility of oxygen in the solutizer phase that at the interface the oxygen concentration is in equilibrium with that in the surrounding phase, c^* is

calculated from the measured distribution coefficient $H_{ox} = 0.0015$ to be $c^* = 0.13 \times 10^{-3}$ kg/ m^3 .

The point of intersection of the two curves in Fig. 4 indicates a value of 0.15 for the value of \bar{c}/c^* for this particular experiment. Although this value of \bar{c}/c^* is only an estimate, mainly owing to uncertainties in c^* and R , it is clear that the oxygen transfer is limiting the over-all reaction rate considerably. This becomes even more pronounced when there is also a mass-transfer resistance outside the drop.

Therefore, it can be expected that higher reaction rates may be attained by an increase of stirring speed, resulting in a further decrease of droplet size. This, however, would require uneconomically high power inputs and moreover would also cause increased entrainment of solutizer droplets in the treated product flowing from the settler.

NOTATION

A'	rate factor for $m = 1$ and $n = 0$	h^{-1}
A	experimentally determined rate factor	$h^{-1}(\text{kg}/m^3)^{-1/4}$
F	hydrocarbon feed rate	$m^3 \text{ hr}^{-1}$
H	coefficient of distribution (= ratio of equilibrium concentrations in solutizer and gasoline phase, both in kg/m^3)	
K	over-all mass-transfer coefficient	h^{-1}
V_{sol}	amount of solutizer solution in reactor	m^3
c_0 and c_e	concentrations in feed and product	$\text{kg}(m^3)^{-1}$
m and n	reaction orders in oxygen and mercaptan, respectively	
k	rate constant for the chemical reaction (dimensions depending on m and n)	
w	oxidation rate of mercaptan sulphur	$\text{kg}/\text{hr}^{-1}(m^3)^{-1}$

Subscripts ox and s refer to oxygen and mercaptan sulphur; hc and sol are used to indicate the hydrocarbon and solutizer phase, respectively.

REFERENCES

- [1] LE NOBEL J. W. and CHOUFOER J. H. *5th World Petrol. Congr., New York 1959*, Section III, Paper 18.
- [2] VAN DE VUSSE J. G. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **8** 72.
- [3] RODGER W. A., TRICE V. G. and RUSHTON J. H. *Chem. Engng. Progr.* 1956 **52** 515.

DISCUSSION

Dr. COENEN: If I understand rightly, it may be assumed that the low reaction order (0.25) with respect to mercaptan is caused by the fact that the mass transport of oxygen between the two liquid phases is largely rate-determining.

My question now is whether from the point where the *A*-power curve (fig. 3) levels off, the reaction order with respect to mercaptan progressively increases.

Mr. GROOTHUIS: The low reaction order with respect to

mercaptan concentration is indeed a consequence of the low concentration of oxygen in the solutizer phase.

The measurements from which this was concluded, however, were already carried out at a rather high value of the specific power input, namely at about 5 hp/m³. At lower values of the power input the order of reaction has not been determined experimentally, but it may certainly be that it will be still lower in that region.

VOL.
14
1961

F3. Etude d'une réaction dont la vitesse globale peut être limitée par un phénomène physique

A. VIALARD

Université de Nancy, Nancy, France

Résumé—Des expériences d'hydrolyses alcalines d'esters, en émulsion dans des solutions diluées de soude, montrent que la réaction se déroule suivant un mécanisme essentiellement homogène dans la phase aqueuse.

Cette réaction peut être ralentie si la vitesse de dissolution de l'ester est trop lente, ce qui a pu conduire certains auteurs à admettre l'existence d'une réaction purement hétérogène à la surface de contact des phases.

Abstract—Experiments of alkaline hydrolysis of esters in emulsion with aqueous solutions of sodium hydroxide have been made. The reaction follows an essentially homogeneous mechanism, in the aqueous phase.

However, the reaction can be controlled by a slow process of dissolution of the ester. On account of that, many workers made the assumption of an heterogeneous reaction at the interface.

Zusammenfassung—Die Verseifung verschiedener in verdünnten Natriumhydroxydlösungen emulgierten Ester erwies sich als einen vorwiegend dem Mechanismus einer homogenen Reaktion folgenden Umsatz in der wässrigen Phase. Die Geschwindigkeit dieses Umsatzes steht jedoch unter dem Einfluss der Auflösungsgeschwindigkeit des Esters was gelegentlich zur irrtümlicher Annahme einer rein heterogenen Reaktion an den Phasengrenzen verleitete.

INTRODUCTION

LES AUTEURS qui ont manifesté quelque intérêt pour la cinétique des réactions en émulsion, se sont essentiellement penchés sur les réactions de saponification, mais ils l'ont fait surtout d'un point de vue pratique, s'attachant davantage à l'étude cinétique de la saponification elle-même, qu'à celle plus générale des réactions en émulsion.

Dès 1904, NERNST [2], remarquait qu'au cours de réactions entre molécules appartenant à deux phases distinctes, on pouvait avoir une limitation de la vitesse globale de réaction, par la vitesse de diffusion de molécules participant à l'acte chimique.

Il semble néanmoins que la plupart des auteurs qui ont abordé l'étude de saponifications en émulsion aient admis, sans discussion, l'hypothèse d'une réaction hétérogène à la surface de contact des phases. TREUB [3] posait à priori une telle hypothèse dans le cas de la saponification des triglycérides. De nombreux auteurs après lui l'ont admise également, dans le cas d'esters notablement

différents des triglycérides, comme par exemple l'acétate d'iso-amyle [2].

La réaction de surface

Comment la réaction de surface va-t-elle se manifester ? Si elle existe, quelles pourront en être les conséquences ?

On peut dire à priori que dans le cas d'une réaction de surface, tout accroissement de l'aire interfaciale doit se traduire par un accroissement de la vitesse globale de la réaction étudiée.

Il en résulte que tous les auteurs qui admettent un mécanisme hétérogène pensent trouver une preuve de la validité de ce mécanisme dans les faits expérimentaux observés, à savoir, par exemple :

Accroissement de la vitesse de réaction :

- (a) lorsque croît l'agitation,
- (b) lorsque croît le rapport entre le volume de phase dispersée, et le volume de phase dispersante,

- (c) lorsque, toutes choses égales par ailleurs, on accroît l'aire interfaciale (emploi d'agents émulsifiants, ou apparition d'émulsifiants au cours même de la réaction).

Il est à remarquer d'ailleurs, que ces trois cas correspondent à un accroissement de l'aire interfaciale. S'il est évident que toute réaction de surface doit bien se manifester ainsi, il est clair également que ces faits expérimentaux à eux seuls ne prouvent pas l'existence d'une réaction de surface.

En effet, il suffit qu'un phénomène étranger à la réaction chimique proprement dite, mais lié à l'aire interfaciale, limite la vitesse de l'acte chimique, pour qu'il y ait *apparence* d'une réaction de surface.

Une réaction purement homogène pourra alors, si l'on n'y prend pas garde, être prise pour une réaction hétérogène.

Un ensemble cohérent de faits expérimentaux a pu être ainsi rassemblé, dans le cas précisément de l'hydrolyse alcaline des esters.

Premièrement, nous avons pu montrer que pour les esters étudiés, en se plaçant dans des conditions favorables à une éventuelle réaction de surface, une telle réaction, si elle existe, reste négligeable, à la précision de mesures près, devant la réaction "homogène" qui se déroule dans la phase aqueuse, (ceci, en dépit, de la faible solubilité des esters étudiés).

Résultats Expérimentaux

Les résultats rassemblés ici se rapportent à des expériences d'hydrolyse d'esters peu solubles, en émulsion dans des solutions aqueuses de soude.

Les conditions les plus favorables à une éventuelle réaction de surface sont évidemment celles qui favorisent au mieux la dispersion de l'ester. Dans ce cas, (agitation violente et permanente) la réaction apparaît comme une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration instantanée en soude dans la phase aqueuse.

Si v désigne la vitesse de disparition de la soude, et x sa concentration dans la phase aqueuse, l'expérience donne entre ces deux grandeurs, la relation :

$$v = k_1 x \quad (1)$$

k_1 est une constante, indépendante :

- (a) de la vitesse de rotation de l'émulseur,
- (b) du volume de phase dispersée,
- (c) de l'aire interfaciale (toutes choses égales par ailleurs).

Remarque. Mais ceci n'est valable qu'à partir d'un certain degré de dispersion de l'émulsion (disons, à partir d'une certaine vitesse de rotation de l'émulseur, si cette vitesse est utilisée pour traduire la dispersion).

En deçà, le rapport v/x varie au cours de la réaction; et pour x donné, croît avec la dispersion.

Au delà, $v/x = \text{constante}$. Cette constante ne dépend plus de la dispersion.

On trouvera dans les tableaux et graphiques qui suivent, quelques résultats caractéristiques.

(a) *Influence de l'agitation.* Cas du benzoate de méthyle à 25 °C en présence de soude environ $N/10$.

n désigne la vitesse de rotation de l'émulseur exprimée en tours par minutes. k_1 la valeur du rapport v/x à partir du moment où il devient pratiquement indépendant de n (pour n croissant) et de x (au cours d'une expérience).

On voit que k_1 reste constant, en dépit d'un accroissement certain de la dispersion, comme en témoigne un examen microscopique de l'émulsion pour différentes valeurs de n .

Des résultats analogues ont été obtenus avec l'acétate d'isoamyle, le propionate de benzyle, les benzoates d'éthyle et de benzyle.

(b) *Influence du volume de phase dispersée.* (Φ_0 Désignera le rapport entre le volume de phase dispersée, et celui de phase dispersante, à l'instant initial).

Tableau 1. Influence de l'agitation

n (t/min.)	650	2,590	3,100	4,500
$10.3 k_1$ (min ⁻¹)	$55,4 \pm 0,7$	$56,5 \pm 1,0$	$55,2 \pm 1,2$	$56,6 \pm 0,5$

On trouvera Fig. 1 les valeurs du rapport x/x_0 en fonction du temps, dans les cas suivants :

- (i) benzoate d'éthyle (30,5 °C) ϕ_0 variant de 0,0128 à 0,0384.
- (ii) benzoate de benzyle (40 °C) pour $\phi_0 = 0,0196$ et $\phi_0 = 0,0385$.

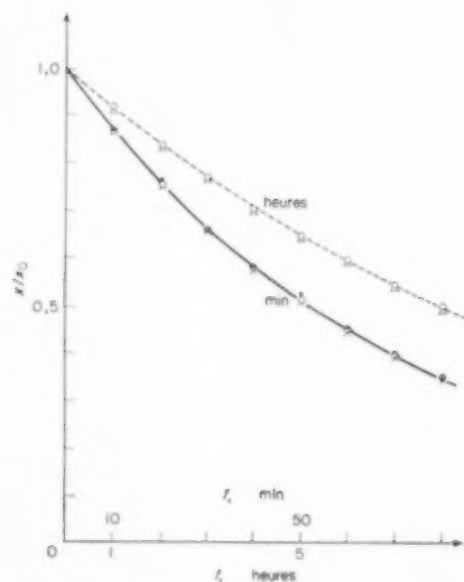


FIG. 1. Influence du volume de phase dispersée
Benzoate de benzyle --- 40 °C $\circ \phi_0 = 0,0196$
 $\Delta \phi_0 = 0,0386$ Benzoate d'éthyle — 30,5 °C
 $\circ \phi_0 = 0,0128$ $\bullet \phi_0 = 0,0196$ $\times \phi_0 = 0,0384$.

Ceci pour une vitesse de rotation de l'émulseur employé, voisine de 3000 t/min .

Des expériences similaires ont été réalisées avec l'acétate d'isoamyle et le benzoate de méthyle,

sans qu'il nous ait été possible de mettre en évidence, une influence quelconque du rapport ϕ_0 .

(c) *Influence de l'aire interfaciale.* L'emploi d'agents émulsifiants permet d'accroître considérablement l'aire interfaciale, comme en témoignent les clichés des Figs. 2 (a, b). On trouvera au Tableau 2 les valeurs de k_1 pour différents esters, dans différentes conditions expérimentales. Les expériences ont été réalisées pour des valeurs de n voisines de 3000 t/min .

Un examen des valeurs de k_1 obtenues par exemple dans le cas du benzoate d'éthyle et de l'acétate d'isoamyle, pour les expériences qui correspondent aux clichés désignés (Fig. 2), montre de façon frappante l'inefficacité d'un accroissement de la surface de contact entre les deux phases, si l'on désire accroître la vitesse de disparition de la soude.

Conclusion. Il ressort de ces quelques résultats expérimentaux, qu'à condition d'avoir une dispersion suffisante, la vitesse de réaction est indépendante de l'aire interfaciale.

L'hypothèse d'une réaction de surface ne peut donc être retenue dans les cas étudiés.

LA RÉACTION HOMOGÈNE

Si l'on admet donc que la réaction est essentiellement homogène, sa vitesse (à condition d'avoir une dispersion suffisante) ne sera limitée que par la solubilité de l'ester. Sa concentration dans la phase aqueuse est alors maximum, et avec elle la vitesse de la réaction v . On doit avoir :

$$v = k_2 y_s x \quad (2)$$

$$\text{soit : } k_1 = k_2 y_s \quad (3)$$

où y_s désigne la concentration de l'ester dans

Tableau 2. Influence des émulsifiants

Acétate d'isoamyle	5 °C Soude 0,0680N	$k_1 = (27,7 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sans émulsifiant $k_1 = (27,2 \pm 0,3) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ oléate de sodium 0,05 per cent
Benzoate d'éthyle	30,5 °C Soude 0,0925N	$k_1 = (13,2 \pm 0,2) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sans émulsifiant $k_1 = (13,13 \pm 0,08) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ oléate d'héxaéthylène glycol
Benzoate de benzyle	40 °C	$k_1 = (1,44 \pm 0,01) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sans émulsifiant $k_1 = (1,47 \pm 0,02) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ oléate d'héxaéthylène glycol

la phase aqueuse à saturation, et k_2 la constante de vitesse de la réaction homogène du second ordre soude + ester.

Résultats expérimentaux

La relation (3) a pu être vérifiée dans différents cas, avec des esters purs, à différentes températures ou en présence de solvants de l'ester pour différentes teneurs en solvant.

Voici à titre d'exemple les résultats obtenus dans le cas de l'acétate d'isoamyle pur, et dans le cas du benzoate d'éthyle en présence d'alcool éthylique.

Le graphique de la Fig. 3 a été obtenu dans le cas d'un ester en présence d'un solvant (benzoate d'éthyle + alcool éthylique). On a porté : en ordonnées, les valeurs du rapport k_1/k_2 des constantes déterminées respectivement en milieu hétérogène et homogène, et celles de la solubilité de l'ester y_s (mesurée indépendamment); en abscisses, les teneurs correspondantes en solvant.

On voit, dans les deux cas, qu'à la précision des mesures près (quelques pour cent) la relation (3) est bien vérifiée, ce qui confirme le mécanisme envisagé.

Conclusion

Les expériences réalisées montrent que l'hypothèse de TREUB [3] d'une réaction de surface ne peut être admise dans le cas de l'hydrolyse alcaline des esters les plus solubles (acétates, propionates, benzoates même, d'alcools simples), et ce, même pour des esters généralement considérés comme "insolubles," comme par exemple le benzoate de benzyle.

Nous allons voir maintenant, comment, avec les mêmes esters, il est possible, par un choix judicieux

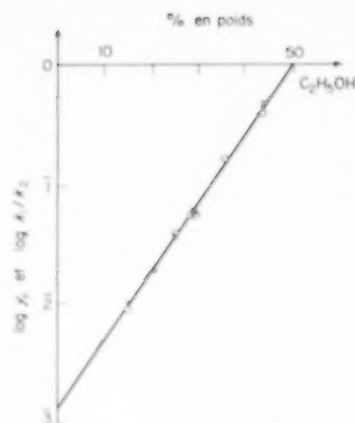


FIG. 3. Influence des solvants
Benzoate d'éthyle et alcool éthylique 30,5 °C
● $\log y_s$ ○ $\log k_1/k_2$.

des conditions expérimentales, d'obtenir l'apparence d'une réaction de surface, dans des conditions cependant moins favorables à une telle réaction que celles réalisées précédemment.

LIMITATION DE LA VITESSE GLOBALE DE RÉACTION PAR LA VITESSE DE DISSOLUTION

Il suffira pour atteindre ce domaine, d'utiliser des vitesses de rotation de l'émulseur inférieures à celles pour lesquelles le rapport v/x devient indépendant de l'agitation.

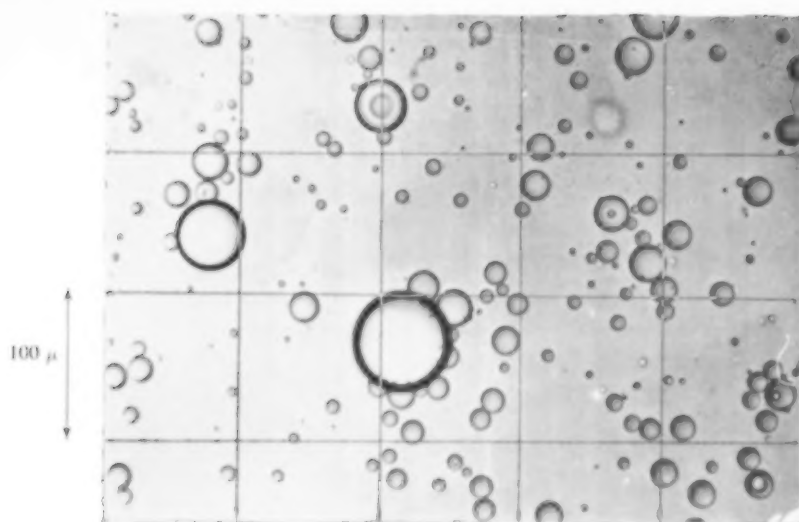
Si l'on admet pour expression de la vitesse de dissolution v_s de l'ester dans la phase aqueuse :

$$v_s = k_s(y_s - y) \quad (4)$$

où y désigne la concentration de l'ester dans la phase aqueuse, y_s la valeur de y à saturation, et k_s

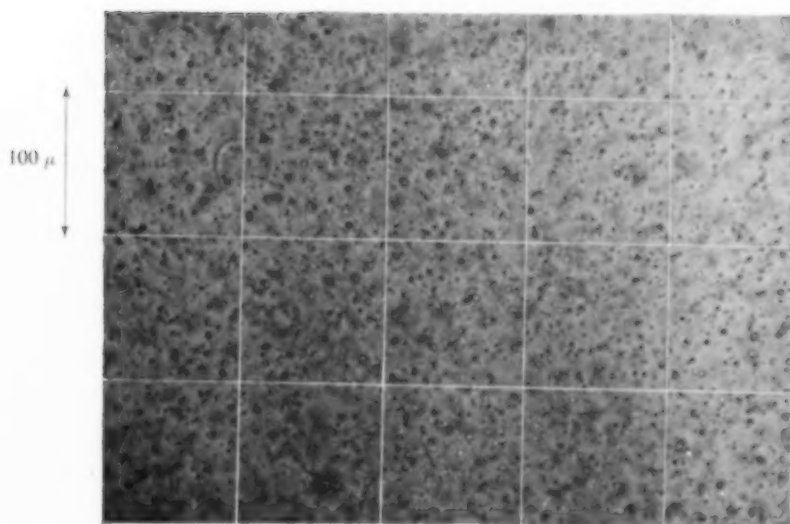
Tableau 3. La relation $k_1 = k_2 y_s$ (cas de l'acétate d'isoamyle)

0 °C	5	10	18	25	unités
$10^3, k_1$	27,7	34,8	50,7	70,0	min ⁻¹
k_2	1,28	1,80	3,10	4,83	1/M . min
$10^3, k_1/k_2$	21,6	19,35	16,4	14,45	M/l
$10^2, y_s$	20,8	19,5	16,8	14,9	M/l



Sans émulsifiant

$$k_1 = (26,6 \pm 0,7) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



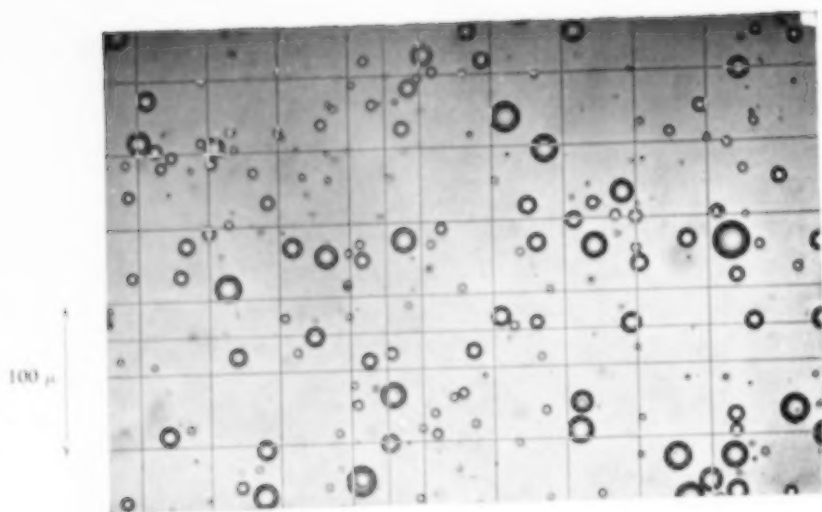
Oléate de sodium

0,25%

$$k_1 = (25,7 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

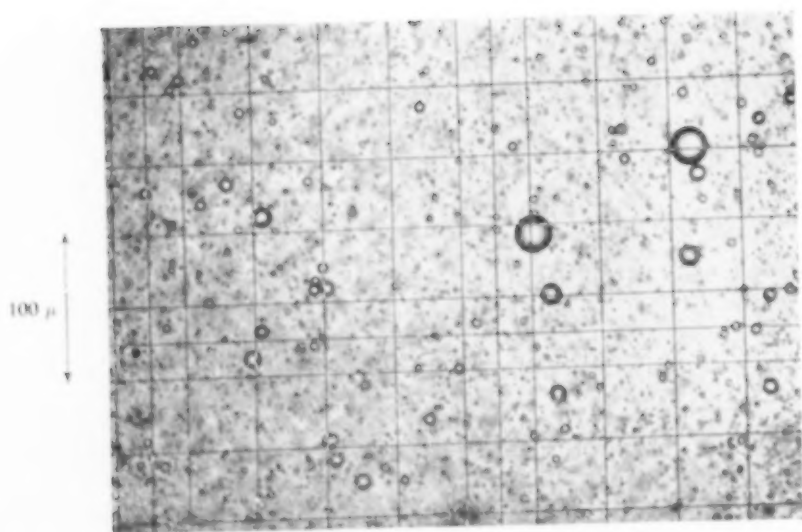
FIG. 2(a). Acétate d'isoamyle $n = 3,000$ t min

$\theta = 25^\circ\text{C}$ $x_0 \sim 0,1$ N $t = 10$ min.



Sans émulsifiant

$$k_1 = (13,2 \pm 0,2) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



Oleate d'hesca éthylène glycol

$$k_1 = (13,13 \pm 0,08) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

FIG. 2(b). Benzoate d'éthyle

$$n = 3,000 \text{ t/min} \quad \theta = 30,5^\circ \text{C} \quad x_0 \sim 0,1 \text{ N} \quad t = 80 \text{ min.}$$

la constante globale de transfert de l'ester, on aura pour les dérivées dx/dt et dy/dt :

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 x y \quad (5)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_s (y_s - y) - k_2 x y \quad (6)$$

Une étude mathématique de ce système montre que le rapport $\gamma = k_2/k_s$ des constantes cinétique et de transfert, apparaît comme déterminant pour la cinétique de telles réactions.

Nous prendrons comme conditions initiales :

$$y = 0, \quad x = x_0 \text{ pour } t = 0.$$

Ce qui signifie que l'on prend comme temps zéro, l'instant où l'on introduit l'ester dans la solution de soude.

On montre alors que la vitesse de réaction $v = -dx/dt$ doit passer, au cours d'une expérience, par un maximum v_m .

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, au sens de Bodenstein, appliquée à la concentration y de l'ester dans la phase aqueuse, soit : $dy/dt \approx 0$, donne pour $v(x)$ une branche d'hyperbole $v^*(x)$, avec $v^*(x) > v(x)$.

$v^*(x)$ peut être considérée comme une limite supérieure de $v(x)$. Cette limite tend d'ailleurs vers $v_M = k_2 y_s x$ quand γ tend vers zéro, c'est à dire, lorsque k_s croît (dispersion croissante).

Ces différentes fonctions de x ont été représentées sur la figure No. 4.

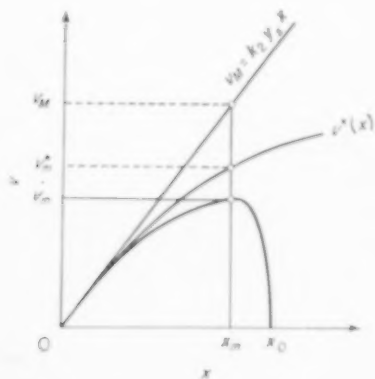


FIG. 4. Intégrales $v(x)$.

Evaluation du paramètre k_s

L'évaluation des intégrales $v^*(x)$ et $y^*(x)$ qui correspondent à l'état quasi-stationnaire, conduit à la relation simple :

$$\frac{v_M}{v_m} = 1 + \gamma x_m \quad (7)$$

On pouvait se demander quelle erreur on commettrait en appliquant cette relation, non pas à v_m^* mais à v_m , c'est à dire, en admettant que pour $x = x_m$ on a atteint sensiblement l'état quasi-stationnaire.

On peut calculer une limite supérieure ϵ_m de l'erreur ainsi commise. Dans le cas de nos expériences, il apparaît que cette erreur est de l'ordre de grandeur des erreurs commises sur les déterminations de x_m et de v_m , à savoir, quelques pour cents.

Si donc l'on fait varier la concentration initiale x_0 , on doit avoir entre les différentes valeurs de x_m et de v_m , la relation (8), déduite de la relation (7).

$$\frac{v_M}{v_m} \approx 1 + \gamma x_m \quad (8)$$

Il devient donc possible d'évaluer le rapport γ , c'est la pente de la droite $v_M/v_m(x_m)$. On a donc ainsi la possibilité d'étudier l'influence sur k_s de différents facteurs (volume de phase dispersée, vitesse d'agitation, etc.).

Résultats Expérimentaux

Dans le domaine de l'hydrolyse alcaline des esters. Les expériences citées se rapportent toutes au cas du benzoate de méthyle à 25 °C, en émulsion dans des solutions diluées de soude.

Tout d'abord, on trouvera Fig. 5 les courbes $v(x)$ expérimentale et théorique. La courbe théorique a été obtenue par un calcul numérique à la calculatrice électronique I.B.M. 604, à partir des équations différentielles (5) et (6). La valeur du rapport γ nécessaire à ce calcul a été tirée du graphique de la Fig. 6. Ce graphique traduit la relation (8).

On voit ainsi que la relation (8) représente correctement les variations du rapport v_M/v_m en fonction de x_m lorsque l'on fait varier la concentration initiale en soude x_0 . Cette relation permet

ainsi d'évaluer une valeur moyenne satisfaisante de la constante de transfert k_s de l'ester (au cours d'une expérience), comme en témoigne la similitude

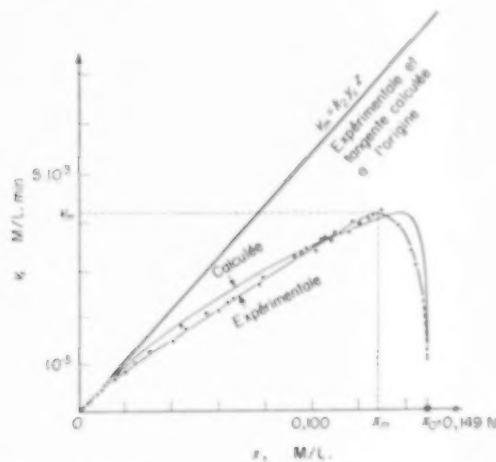


FIG. 5. Limitation de la vitesse globale de réaction par la vitesse de dissolution
Benzoate de méthyle 25 °C $n = 240$ r/min
15 cm³ ester 450 cm³ de phase aqueuse (NaOH 0,150 N)

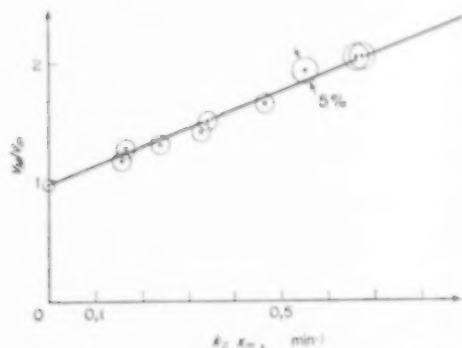


FIG. 6. Benzoate de méthyle 25 °C $n = 240$ r/min.

des courbes $v(x)$ expérimentale et calculée de la Fig. 5, compte tenu de la précision dans les déterminations parfois délicates des valeurs de x_m et de v_m .

On trouvera de même sur la Fig. 7, un graphique résultant d'une étude de l'influence du volume de la phase dispersée. On y voit tendre la courbe $v(x)$ vers la droite $v_M = k_s \gamma_s x$ lorsqu'on augmente le rapport ϕ_0 , c'est à dire k_s . Sur ce

graphique, figure à côté du lieu du maximum de vitesse v_m expérimental, le lieu théorique de v_m , calculé pour différentes valeurs du rapport γ .

L'accord entre les deux courbes est satisfaisant.

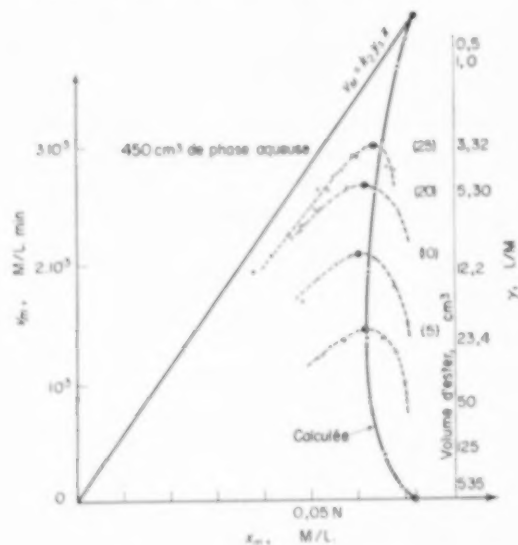


FIG. 7. Influence du volume de phase dispersée.
Benzoate de méthyle 25 °C $n = 240$ r/min.

Conclusion

L'ensemble de ces résultats confirme donc le mécanisme de réaction envisagé, à savoir :

- dissolution de l'ester dans la phase aqueuse
- réaction homogène de l'ester avec la soude dans cette même phase aqueuse.

La plus lente de ces deux étapes limite la vitesse globale de la réaction.

RESUME ET CONCLUSION

Il ressort de cette étude, que lorsqu'on étudie une réaction au sein d'un milieu hétérogène, quelques précautions sont à prendre, avant que de trancher entre l'hypothèse d'un mécanisme homogène ou bien hétérogène. Une confusion est en effet toujours possible lorsque des phénomènes de diffusion interviennent, qui dépendent d'une surface, et dont la vitesse peut avoir quelque influence sur la vitesse globale de la réaction étudiée.

Dans le cas qui nous occupe, l'hydrolyse alcaline des esters, la réaction apparaît dans les cas étudiés

comme essentiellement homogène, mais la vitesse de disparition de la soude peut se trouver limitée par la vitesse de dissolution de l'ester dans la phase aqueuse où se produit la réaction, si l'aire interfaciale est trop réduite.

Cette aire devient alors un facteur déterminant de la vitesse globale de réaction sans que l'on puisse parler pour autant d'une " Réaction de surface."

La simplicité, et la généralité du mécanisme proposé permettent d'espérer qu'il puisse être applicable à d'autres réactions industrielles, et peut-être même à des réactions biologiques.

Remerciements—Ces résultats ont été obtenus au laboratoire de M. le Professeur R. GIBERT à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

SYMBOLES ET UNITÉS

(Toutes les concentrations sont évaluées pour 1 litre de phase aqueuse) :

x = concentration instantanée en soude dans la phase aqueuse M/l
 x_0 = concentration en soude à l'instant initial M/l

x_m = valeur de x pour $v = v_m$ M/l
 y = concentration de l'ester dans la phase aqueuse M/l
 y_s = solubilité de l'ester dans la phase aqueuse M/l
 y^* = valeur de y correspondant à l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire M/l
 v = vitesse de disparition de la soude $M/l. \text{ min}$
 v_m = valeur maximum de v au cours d'une expérience $M/l. \text{ min}$
 v^* = valeur de v pour $y = y^*$ $M/l. \text{ min}$
 v_m^* = valeur de v^* pour $x = x_m$ $M/l. \text{ min}$
 v_s = vitesse de dissolution de l'ester $M/l. \text{ min}$
 v_{3M} = maximum théorique de v correspondant à $y = y_s$ $M/l. \text{ min}$
 k_1 = constante de vitesse de la réaction du 1^{er} ordre min^{-1}
 k_2 = constante de vitesse de la réaction du second ordre $l/M. \text{ min}$
 k_g = constante globale de transfert de l'ester min^{-1}
 $\gamma = k_2/k_g$ = rapport des constantes cinétique et de transfert l/M
 n = vitesse de rotation de l'émulseur t/min
 t = le temps min
 ϕ_0 = rapport entre le volume de phase dispersée et le volume de phase aqueuse sans dim

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KING A. et MUKHERJEE L. *N. J. Soc. Chem. Ind.* 1938 57 430.
- [2] NERNST W. *Z. Phys. Chem.* 1904 47 55
- [3] TREUB J. P. *J. chim. phys.* 1918 16 107.

VOL.
14
1961

SESSION G

DISTRIBUTION OF RESIDENCE TIME

Chairman : Prof. M. LETORT

Secretary : Ir. S. STEMERDING

VOL.
14
1961

G1. Der derzeitige Stand bei der Vorausberechnung der Verweilzeitverteilung in technischen Reaktoren

H. HOFMANN

Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt

Zusammenfassung—Die Verweilzeitverteilung ist eine wichtige Grundgrösse für die Planung kontinuierlich durchströmter technischer Reaktoren. Quantitative Aussagen darüber lassen sich auch für komplexe Verhältnisse mit Hilfe verschiedener Modellvorstellungen (Diffusionsmodell, Zellenmodell, Kanalmodell) machen. Dabei ist der axiale Mischkoeffizient eine charakteristische Grösse zur Kennzeichnung der Verweilzeitverhältnisse. Neben einer Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse in einphasig durchströmten zylindrischen Reaktoren werden neue Werte für den axialen Mischkoeffizienten bei zweiphasiger Strömung in Aufstromkolonnen mitgeteilt.

Abstract—Residence time distribution is an important factor for the design of continuous-flow reactors. Quantitative statement can be given also for complex conditions by use of different models (diffusion-type, cellular-type, and channel-type model). The longitudinal dispersion coefficient is a criterion for the residence time behaviour. Besides a review of the published results obtained in cylindrical single-phase-flow reactors new experimental results are given for the longitudinal mixing of two-phase flow in up-flow columns.

Résumé—La distribution des temps de séjour est un facteur fondamental pour le calcul anticipé des réacteurs travaillant en continu. On peut obtenir des expressions mathématiques, même pour des cas complexes, employant des modèles différents (diffusion model, void-cell mixing, channel model). Le coefficient de dispersion longitudinal est une magnitude caractéristique qui marque la distribution. Des résultats pour réacteurs tubulaires, traversés par une phase seule sont résumés et des mesures nouvelles pour le cas d'un flux de deux phases dans une colonne du flux ascendant sont données.

I. DIE BEDEUTUNG DER VERWEILZEITVERTEILUNG BEI CHEMISCH-TECHNOLOGISCHEN PROBLEMEN

EINE der wichtigsten Grundgrössen für die Auslegung kontinuierlich arbeitender Reaktoren und Stofftrennapparate ist die Zeit, während der das durchgesetzte Stoffgemisch in dem betreffenden Apparat verweilt, die sogenannte Verweilzeit. Zusammen mit der Reaktions- bzw. Stofftransportgeschwindigkeit bestimmt sie den Grad des Umsatzes oder Austausches bzw. bei vorgegebenem Umsatzgrad die Grösse des Apparates. Früher ging man bei der Projektierung solcher Apparate von der vereinfachenden Annahme aus, dass alle Teile des Durchsatzstromes gleich lang im Apparateraum verweilen. Diese Annahme ist aber in vielen Fällen unzutreffend, weil die Strömung, die Molekulardiffusion u.a. eine Vermischung des Frischzulaufs mit dem Apparateinhalt bewirken. Dieser Tatbestand lässt sich leicht

beweisen durch Experimente, bei denen man dem ganzen Zulaufstrom oder einzelnen Volumenelementen desselben eine Markierungssubstanz zusetzt und analytisch verfolgt, nach welcher Zeit diese im Ablauf aus dem Apparat wieder erscheint [1]. Man findet dabei je nach Apparatetyp für den Durchsatzstrom ein mehr oder weniger breites Spektrum der Verweilzeiten, in Extremfällen von unendlich kurz bis unendlich lang. Berechnungsmethoden, bei denen eine einheitliche Verweilzeit für den gesamten Durchsatzstrom vorausgesetzt wird, können daher im allgemeinen nur angenähert richtige Ergebnisse liefern. Da die moderne chemische Technologie aber bestrebt ist, die Leistung und Grösse der einzelnen Apparate eines chemischen Verfahrens immer sicherer und genauer vorauszuberechnen, ist es verständlich, dass dem Problem der Verweilzeitverteilung eine ständig wachsende Bedeutung zukommt.

Bereits vor einigen Jahrzehnten gelang es für den sogenannten ideal durchmischten Rührkessel das Verweilzeitenspektrum des kontinuierlichen Durchsatzstromes mathematisch zu erfassen und auch die Auswirkungen der unterschiedlichen Verweilzeit auf den Umsatz einfacher homogener Reaktionen formelmässig zu beschreiben [2-5]. Es dauerte aber relativ lange, bis man die generelle Bedeutung des Verweilzeitverhaltens kontinuierlich durchströmter Apparate erkannte und die gewonnenen Ergebnisse z.B. für die Regeltechnik auszunutzen verstand [6]. Auch brachten erst die letzten Jahre wesentliche Fortschritte in der formelmässigen Erfassung des Verweilzeitverhaltens komplizierterer Apparaturen, wie Füllkörperkolonnen [7], Transportschnecken [8] usw., als man geeignete Modellvorstellungen für das komplexe Geschehen der Vermischung im Inneren solcher Apparate entwickelt hatte.

Nachdem dieser entscheidende Schritt aber einmal getan war, stieg die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet so sprunghaft an, dass es gerechtfertigt erscheint, die bisherigen Erkenntnisse zusammenfassend darzustellen, insbesondere deshalb, weil die Ergebnisse für die Berechnung chemischer Reaktoren von besonderem Wert sind. Wenn sie auch allein nicht ausreichen, um den chemischen Umsatz in technischen Reaktoren in allen Fällen genügend genau vorauszuberechnen [6, 10], so ermöglichen sie doch eine sichere Abschätzung innerhalb relativ enger Grenzen [11]. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die für eine Vorausberechnung des Verweilzeitverhaltens technischer Reaktoren wesentlichen Gesichtspunkte herauszuarbeiten, ohne in allen Punkten Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.

II. DIE FORMELMÄSSIGE ERFASSUNG DES VERWEILZEITVERHALTENS TECHNISCHER REAKTOREN

Das Verweilzeitenspektrum kontinuierlich durchströmter Reaktoren lässt sich formelmässig entweder durch statistische Überlegungen [12] oder durch Aufstellung von Bilanzgleichungen [13] erfassen. Die letztere Methode, die besonders anschaulich ist, soll hier näher diskutiert werden.

Betrachtet man ein Volumenelement dV eines kontinuierlich durchströmten Reaktors, so gilt (sofern keine anderen stoffverbrauchenden Effekte

wie chemische Reaktionen, Adsorptionen an Feststoffen usw. auftreten) die folgende Materialbilanzgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -\operatorname{div}(cu) + \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) \quad (1)$$

Diese Differentialgleichung besagt, dass im Volumenelement dV die Änderung der Konzentration einer Teilchenart (z.B. der Markierungssubstanz) im Zeitelement dt einerseits durch den Zu- bzw. Abtransport durch Strömung ($-\operatorname{div}(cu)$) und andererseits durch Diffusion ($\operatorname{div}(D \operatorname{grad} c)$) bedingt ist. Die Integration dieser Differentialgleichung für die jeweiligen Randbedingungen des betreffenden Systems ergibt u.a. als spezielle Lösung eine Gleichung für den Konzentrationsverlauf im Ablauf des Reaktors als Funktion der Zeit als Folge einer Konzentrationsänderung im Zulauf (Markierung), also eine Aussage über die Verweilzeitverteilung*. Die Form der erhaltenen Gleichung ist natürlich je nach den Randbedingungen sehr verschieden; sie hängt also z.B. davon ab, ob man eine zeitlich konstante, eine kurzzeitige oder eine periodisch veränderliche Markierung des Zulaufs betrachtet. Im Folgenden werden nur die Lösungen für den Fall einer zeitlich konstanten Markierung (step) diskutiert, also Gleichungen für die sogenannte Verweilzeit-Summenkurve [14], die ein Mass ist für den bis zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Beginn der Markierung bereits abgelaufenen Anteil des Durchsatzstromes. Entsprechende Lösungen für eine kurzzeitige, sogenannte Stossmarkierung [7], die Aufschluss über das Verweilzeitenspektrum geben und für eine periodisch veränderliche Markierung (Frequenzgangtechnik) sind ebenfalls bekannt [9].

(a) Die idealen Grenzfälle des Verweilzeitverhaltens

Es gibt zwei Grenzfälle des VWZ-Verhaltens technischer Reaktoren, für die sich die Differentialgleichung (1) relativ einfach lösen lässt.

*Dabei wird vorausgesetzt, dass die Konzentrationsverteilung im Reaktor nicht durch Temperaturgradienten beeinflusst wird und dass die Strömungsgeschwindigkeit u und der Diffusionskoeffizient D als Funktion der Zeit bzw. der Ortskoordinaten bekannt sind. Ist dies nicht der Fall, so muss simultan mit der Materialbilanzgleichung auch die Energie- und Impulsbilanzgleichung gelöst werden.

Der eine Grenzfall ist das sogenannte *ideale Strömungsrohr*. Bei diesem wird vorausgesetzt, dass während des Durchströmens des Reaktionsgemisches keine Diffusion der Reaktanden gegeneinander auftritt und dass die Strömungsgeschwindigkeit über den ganzen Querschnitt des Rohres konstant ist, also $D = 0$ und $u = \text{const.}$ gesetzt werden kann. Praktisch ist dieser Fall natürlich nur bei ausreichend hoher Turbulenz in leeren Rohren einigermaßen genau zu erreichen. Für diesen Fall lässt sich Differentialgleichung (1) vereinfachen zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Die Integration z.B. mit Hilfe der Laplace-Transformation für die Randbedingungen

$$x = 0, t > 0, c = c_0 \text{ und } t = 0, x > 0, c = 0$$

ergibt

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{x=L} \approx S_k(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < t < L/u \\ 1 & \text{für } t > L/u \end{cases} \quad (3)$$

d.h. also, alle Anteile des Durchsatzstromes verweilen gleich lang im Reaktionsraum.

Im anderen Grenzfall, beim sogenannten *idealen Rührkessel* wird vorausgesetzt, dass die Vermischung so vollständig ist, dass im gesamten Kesselinhalt überall die gleiche Konzentration herrscht, also grad $c = 0$ gesetzt werden kann. Sofern der Zulauf zum Rührkessel die Konzentration c_0 hat und die mittlere Verweilzeit im Rührkessel definiert ist als $\tau = V/q$ (d.h. Nutzinhalt dividiert durch Durchsatz) vereinfacht sich Differentialgleichung (1) zu

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_0 - c) \quad (4)$$

weil Zulauf und Ablauf die einzige Quelle bzw. Senke des Systems sind [15]. Die Integration für die Randbedingungen

$$c = 0 \text{ für } t = 0 \text{ und } c_0 = \text{const.}$$

ergibt

$$c/c_0 = 1 - e^{-t/\tau} \quad (5)$$

d.h. die verschiedenen Anteile des Durchsatzstromes verweilen sehr unterschiedlich lang im Reaktionsraum und zwar von unendlich kurz bis unendlich lang.

(b) Die Verweilzeitverteilung in Rührkesselkaskaden

Reaktionen in flüssiger Phase werden in der Technik vielfach in Kaskaden aus mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln durchgeführt, um einerseits die gute Vermischung und Wärmeabführung in Rührkesseln auszunutzen, andererseits aber den Nachteil der äusserst ungleichmässigen Verweilzeit eines einzelnen Rührkessels auszugleichen.

Nimmt man an, dass in jedem Einzelkessel einer solchen Kaskade der Flüssigkeitsinhalt ideal durchmischt wird, so gilt für jeden einzelnen Kessel Gleichung (4). Da der Zulauf zu dem n -ten Kessel gleich dem Ablauf aus dem $(n-1)$ -ten Kessel ist, ergibt sich ein System von n -Differentialgleichungen, dessen Lösung z.B. für die Randbedingungen

$$c_1 = c_2 = \dots c_n = 0 \text{ für } t = 0 \text{ und } c_0 = \text{const.}$$

und den Fall, dass alle Kessel der Kaskade gleich gross sind, lautet [16]

$$\left(\frac{c_n}{c_0}\right) = 1 - \left\{ 1 + \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 + \dots + \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{n-1} \right\} e^{-t/\tau} \quad (6)$$

wobei τ die mittlere Verweilzeit in den einzelnen Kesseln ist. Gleichung (6) besagt, dass mit steigender Unterteilung des Reaktionsraumes in kleinere Einzelkessel die Verweilzeitverteilung der Kaskade gleichmässiger wird.

Für Rührkessel und Rührkesselkaskaden mit unvollständiger Vermischung lassen sich aus der Vorstellung, dass nur ein gewisser Bruchteil des gesamten Reaktorvolumens ideal durchmischt wird und aus der Annahme, dass ein Teil des Durchsatzstromes ohne Vermischung mit dem Kesselinhalt durchläuft, ebenfalls Formeln für die effektive Verweilzeit ableiten [17, 70].

(c) Zylindrische Reaktoren

In technischen Rohrreaktoren sind die im Abschnitt (a) für das ideale Strömungsrohr vorausgesetzten Bedingungen $D = 0$ und $u = \text{const.}$ meist nicht erfüllt. Man hat daher versucht, die wahre Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt und den Einfluss der Molekulardiffusion zu berücksichtigen [18, 19]. Doch gelingt dies in befriedigender Weise nur für laminare Strömung in leeren Rohren, da nur dort

das Geschwindigkeitsprofil formelmässig genau genug zu erfassen ist. Sind aber Einbauten im Reaktor vorhanden, wie bei Füllkörperkolonnen, Scheibelkolonnen, Wirbelschichtreaktoren usw., werden die Diffusions-, Strömungs- und Accumulationsvorgänge so komplex, dass sich D und u keinesfalls mehr formelmässig als Funktion der Ortskoordinaten im Reaktor erfassen lassen.

Man hat daher gewisse Modellvorstellungen entwickelt, die zwar den tatsächlichen Vorgängen im Reaktor nur mehr oder weniger nahe kommen, mit deren Hilfe sich aber der Gesamtvorgang mathematisch beschreiben lässt.

1. Das Diffusionsmodell

Für zylindrische Reaktoren ist das sogenannte *Diffusionsmodell* am gebräuchlichsten. Bei dieser Modellvorstellung nimmt man meist an, dass die Strömungsgeschwindigkeit u im ganzen Reaktor konstant und die Konzentration c in ein und demselben Querschnitt des Reaktors einheitlich sei. Weiter setzt man voraus, dass alle Vermischungsvorgänge, gleich welcher Ursache, durch eine dem Fick'schen Gesetz analoge Differentialgleichung erfasst werden und mittels eines sogenannten Mischkoeffizienten D_a für eine Dispersion in axialer Richtung charakterisiert werden können*). Sofern dieser Mischkoeffizient im ganzen Reaktor konstant, also keine Funktion der Ortskoordinate ist, vereinfacht sich die Dgl. (1) zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

Für viele Randbedingungen lässt sich diese Differentialgleichung geschlossen lösen und damit ein Ausdruck für die Verweilzeit-Summenkurve erhalten. Natürlich setzt eine derartige Betrachtung voraus, dass das ganze Rohr als quasi homogen angesehen werden kann; Bachbildungen und Totzonen, wie sie in technischen Reaktoren oft auftreten, lassen sich demnach mit dieser Modellvorstellung allein nicht erfassen [22, 23].

Der Vorteil einer solchen recht summarischen Modellvorstellung liegt in der allgemeinen Anwend-

*Eine andere Betrachtungsweise, bei welcher der Mischvorgang durch einen Mischkoeffizienten D_r für radiale Vermischung beschrieben wird [20, 21], soll hier nicht behandelt werden.

barkeit der Differentialgleichung (7) auf die verschiedensten Reaktortypen. Der Nachteil ist, dass damit keine theoretischen Aussagen über die absolute Grösse des axialen Mischkoeffizienten möglich sind. Vielmehr müssen die Parameter der Dgl. experimentell bestimmt werden.

Aus der dimensionslosen Schreibweise von Differentialgleichung (7)

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{Bo} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \frac{c}{c_0} = 0 \quad (8)$$

bei der $\theta = t/\tau$ die reduzierte Zeit, $z = x/L$ die reduzierte Längenkoordinate in Richtung der Rohrachse, $Bo = uL/D_a$ die sogenannte Bodenstein'sche Kenngrösse [24] und c_0 die Konzentration bei $z = 0$ darstellt, ist sofort zu erkennen, dass die Verweilzeit-Summenkurve $(c/c_0)_{z=1} = f(\theta)$ von der charakteristischen Kenngrösse Bo abhängen muss.

a. *Einphasige Strömung.* Betrachtet man zunächst den einfacheren Fall, bei dem nur eine einzige Phase durch den Reaktor strömt, so lassen sich die Lösungen der Differentialgleichung (7) für die verschiedenen Randbedingungen entweder durch eine Reihe von Gauss'schen Fehlerintegralen oder durch eine trigonometrische Reihe darstellen [25]. Zwei typische Beispiele sollen dies näher erläutern:

DANCKWERTS [7] hat mit Hilfe einer Koordinatentransformation für die Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} c/c_0 = 0 \quad z > 0 \quad \theta = 0, \quad c/c_0 = 0 \\ z = +\infty \quad \theta \geq 0 \\ c/c_0 = 1 \quad z < 0 \quad \theta = 0, \quad c/c_0 = 1 \\ z = -\infty \quad \theta \geq 0 \end{aligned}$$

als Lösung der Differentialgleichung (7) erhalten

$$\left(\frac{c}{c_0} \right)_{z=1} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1-\theta}{2\sqrt{\theta/Bo}} \right) \right] \quad (9)$$

Diese Lösung für das unendlich lange Rohr stellt nur das erste Glied einer unendlichen Reihe von Fehlerintegralen dar, wie man sie als Lösung für ein beidseitig endliches Rohr durch entsprechende Spiegelung und Superposition erhält [25]. Sie beschreibt als Näherung das Verweilzeitverhalten von Reaktoren endlicher Länge nur dann genau genug, wenn die in Betracht gezogenen reduzierten Zeiten nicht zu gross und (wegen der gewählten

Grenzbedingungen) die Vermischung nicht zu stark bzw. der Reaktor nicht zu kurz ist; DANCKWERTS gibt als Gültigkeitsgrenze für Gleichung (9) an: $Bo > 4$; in Anbetracht der normalen Versuchsgenauigkeit dürfte $Bo > 50$ meist genügen.

YAGI [22] hat für ein endliches Rohr und die Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} c/c_0 = 0 & \quad z < 0 & \theta = 0 \\ c/c_0 = 1 & \quad z > 0 & \theta = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (c/c_0)^* - \frac{1}{Bo} \left[\frac{\partial (c/c_0)}{\partial z} \right]_{z=0} &= 0 \\ - \frac{1}{Bo} \left[\frac{\partial (c/c_0)}{\partial z} \right]_{z=1} &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{wobei } (c/c_0)^* = (c/c_0)_{z \rightarrow 0+}$$

eine Lösung der Differentialgleichung (7) in Form einer unendlichen trigonometrischen Reihe angegeben. Für die praktische Auswertung berücksichtigt man als Näherung meist nur das erste Glied der unendlichen Reihe

$$\begin{aligned} \left(\frac{c}{c_0} \right) &= \frac{4U\mu_1(U \sin \mu_1 + \mu_1 \cos \mu_1)}{(U^2 + 2U + \mu_1^2)(U^2 + \mu_1^2)} \times \\ &\exp \left[U - \left(\frac{U^2 + \mu_1^2}{2U} \right) \theta \right] \quad (10) \end{aligned}$$

wobei $U = Bo/2$ und μ_1 die kleinste positive Wurzel der transzendenten Gleichung $\cotg \mu = \frac{1}{2}[(\mu/U) - (U/\mu)]$ ist. Gleichung (10) gibt aber das tatsächliche Verweilzeitverhalten eines endlichen Reaktors nur dann genügend genau wieder, wenn die in Betracht gezogenen reduzierten Zeiten nicht zu kurz und (wegen der Grenzbedingungen) die Vermischung stark genug bzw. der Reaktor nicht zu lang ist. Eine Fehlerabschätzung zeigt, dass, sofern man den praktisch interessanten Bereich mittlerer Konzentrationen betrachtet, mit $Bo < 8$ eine ausreichende Genauigkeit erhalten wird.

Je nach der Intensität der Vermischung und den interessierenden reduzierten Zeiten sind also verschiedene Näherungslösungen zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens vorteilhaft. Die beiden Näherungen zeigen ausserdem, dass sich die Verweilzeit-Summenkurve bei genügend grossem Bo in einem Wahrscheinlichkeitsnetz [27] und bei

genügend kleinem Bo in halblogarithmischer Auftragung [28] als Gerade darstellen lässt, was u.a. für die praktische Auswertung von Verweilzeitversuchen zur Bestimmung von D_a besonders vorteilhaft ist.

b. *Zweiphasige Strömung.* Grundsätzlich lässt sich das Diffusionsmodell auch auf den Fall anwenden, dass zwei Phasen durch den Reaktor strömen, wie z.B. bei Riesel- und Aufstromkolonnen, Extraktionssäulen u.a. Die Differentialgleichung (7) kann dabei sowohl auf die zusammenhängende als auch auf die verteilte Phase angewandt werden, wenn man entsprechende Grenzbedingungen einführt [26].

OTAKE und KUNUGITA [29] haben z.B. für die Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit in einer berieselten Füllkörpersäule die Randbedingungen

$$\begin{aligned} c/c_0 = 0 \quad z < 0 \quad \theta = 0 & \quad c/c_0 = 0 \quad z = 0 \quad \theta > 0 \\ c/c_0 = 1 \quad z > 0 \quad \theta = 0 & \quad - \frac{1}{Bo} \left[\frac{\partial (c/c_0)}{\partial z} \right]_{z=1} = 0 \end{aligned}$$

gewählt und als Lösung erhalten

$$\begin{aligned} \left(\frac{c}{c_0} \right)_{z=1} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta_n \sin \delta_n}{(\delta_n^2 + U^2 + U)} \times \\ &\exp \left[U - \left(\frac{\delta_n^2 + U^2}{2U} \right) \theta \right] \quad (11) \end{aligned}$$

wobei δ_n die n -te positive Wurzel der transzendenten Gleichung $\tg \delta = -\delta/U$ ist. Diese Gleichung, in der als einziger Parameter wiederum $U = Bo/2$ auftritt, genügt zur Beschreibung der Verweilzeitverteilung der herabrieselnden flüssigen Phase natürlich nur so lange, wie keine Beeinflussung durch die gleichzeitig (im Gleich- oder Gegenstrom) mit durchfliessende Gasphase eintritt, also genügend weit unterhalb des Flutpunktes. Beeinflussen sich die Phasen gegenseitig, so muss ein weiterer Parameter hinzugenommen werden, der charakteristisch für die Relativgeschwindigkeit zwischen beiden Phasen ist.

c. *Stoffaustausch zwischen strömendem Medium und Einbauten im Reaktor.* Ein weiterer technisch interessanter Fall ist der, dass die im Reaktor vorhandenen Einbauten das durchströmende Medium bzw. die darin enthaltene Substanz adsorbieren, aufsaugen u.ä., wie dies bei porösen

Katalysatoren, Ionenaustauschern, Adsorbentien in Chromatographiersäulen usw. der Fall ist.

Für diesen speziellen Fall muss die Differentialgleichung (7) durch ein Glied erweitert werden, das den Stoffübergang auf die als stationäre Phase wirkenden Einbauten berücksichtigt. Man erhält dann [30].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (12)$$

wobei α der Volumenteil durchströmender Phase pro Volumeneinheit stationärer Phase und n die Konzentration der betreffenden Komponente in der stationären Phase ist. Falls in jedem Punkt des Reaktors zwischen beiden Phasen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (d.i. natürlich nur bei sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit der Fall), kann n z.B. mit Hilfe der Adsorptionsisothermen durch c ausgedrückt werden. Im Falle des Nichtgleichgewichtes ist dies ebenfalls möglich mit Hilfe einer Beziehung für die Stoffaustauschgeschwindigkeit zwischen den Phasen. Allgemeine Lösungen der resultierenden Differentialgleichung in c für den Grenzfall des unendlich langen Rohres, in denen wieder das Fehlerintegral bzw. im Nichtgleichgewicht eine Besselfunktion nullter Ordnung auftritt [30], ergeben, dass der Verlauf der Verweilzeitkurve ausser von der Bodenstein'schen Kenngrösse noch von einer weiteren Kenngrösse bestimmt wird. Im Gleichgewichtszustand ist diese Grösse charakteristisch für die Kapazität der stationären Phase, im Falle des Nichtgleichgewichtes für die Stoffaustauschgeschwindigkeit.

Die Verweilzeit-Summenkurve eines technischen Reaktors mit adsorbierenden bzw. aufsaugenden Einbauten ist, sofern der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen nicht erreicht wird (wie dies fast immer der Fall ist), unsymmetrisch [15], weil die adsorbierte bzw. aufgesaugte Substanz nach einem anderen, meist langsameren Mechanismus verdrängt wird, als die in den freien Zwischenräumen vorhandene Substanz*. Mit der Frequenzgangtechnik lassen sich relativ einfach die für die beiden verschiedenen Austausch-

vorgänge charakteristischen Grössen experimentell bestimmen [31]. Auch die Verweilzeit-Summenkurve lässt sich grundsätzlich in diesem Sinne auswerten [32].

2. Das Zellenmodell

Eine andere, erstmals von KRAMERS und ALBERDA [9] entwickelte Modellvorstellung, ist das sogenannte Zellenmodell, bei dem man den Reaktor bezüglich der darin ablaufenden Mischvorgänge als eine Folge von hintereinandergeschalteten Idealmischern auffasst. Dieses Modell hat sich besonders für die Berechnung des Mischkoeffizienten in einphasig durchströmten Schütttschichten als geeignet erwiesen, weil es dem wirklichen Mischvorgang in den freien Zwischenräumen der Schüttung unter bestimmten Bedingungen recht nahe kommt. Aus der Vorstellung, dass jeder einzelne dieser Zwischenräume als Idealmischer wirkt, lässt sich ableiten, dass für eine Kugelschüttung der Mischkoeffizient $D_a = \frac{1}{2} u d_p$ sein müsste, wobei u die mittlere wahre Strömungsgeschwindigkeit im freien Zwischenraum und d_p der Kugeldurchmesser ist [33, 34]. Dieser Wert stellt natürlich einen Grenzwert dar, der nur bei ausreichend hoher Turbulenz der Strömung erreicht wird, also bei Reynolds-Zahlen (bezogen auf den Teilchendurchmesser und die Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr) grösser 50.

Der Nachteil des Zellenmodells ist, dass sich nur für den Grenzfall der idealen Durchmischung in den einzelnen Zellen quantitative Aussagen über den axialen Mischkoeffizienten machen lassen. Durch Einführung eines Mischwirkungsgrades kann man zwar prinzipiell ableiten, dass bei unvollständiger Durchmischung in den Zellen (wie dies bei niedrigeren Reynolds-Zahlen zweifellos der Fall ist), grössere Mischkoeffizienten auftreten müssten [35]; auch lässt sich mit einer etwas modifizierten Betrachtungsweise [36] zumindest qualitativ zeigen, dass der Mischkoeffizient mit grösserer Schüttporosität grösser werden muss. Zahlenmässige Angaben über die Abhängigkeit des Mischkoeffizienten von diesen Einflüssen sind aber mit Hilfe des Zellenmodells nicht möglich, solange sich über den Mischwirkungsgrad und die Mischlängen nur indirekte Aussagen machen lassen.

*Die gleiche Erscheinung tritt auch auf, wenn sich in einem Reaktor mit inaktiven Einbauten tote Zonen bilden, aus denen die Substanz nur durch reine Molekulardiffusion verdrängt werden kann.

3. Das Kanalmodell

Ein genaueres Eingehen auf die Mikro-Vorgänge im strömenden Medium scheint mit Hilfe verschiedener Modellvorstellungen möglich, bei denen die freien Zwischenräume einer Schüttung als ein System von Strömungskanälen aufgefasst werden, die bezüglich ihrer Richtung statistisch verteilt sind und an verschiedenen Knotenpunkten miteinander in Verbindung stehen.

JOSELIN DE JONG [37] und unabhängig davon SAFFMAN [38, 39, 71] haben mit dieser Modellvorstellung aus statistischen Überlegungen Absolutbeziehungen für den axialen (und radialen) Mischkoeffizienten ableiten können. Dabei wurde vorausgesetzt, dass alle Strömungskanäle eine Elementarlänge l haben, dass die Strömungsgeschwindigkeit über den ganzen Querschnitt eines Kanals gleich ist, bzw. eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung vorliegt. Weiter wurde angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit in einem solchen Kanal bei Erfüllung des Darcy'schen Gesetzes von dem Winkel abhängt, den der betreffende Kanal mit der Hauptströmungsrichtung bildet.

Die erhaltene Gleichung für den axialen Mischkoeffizienten ist insofern interessant, als sie ausser der bereits von den anderen Modellvorstellungen bekannten Abhängigkeit des Mischkoeffizienten von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit u und der Korngrösse der Schüttung d_p auch eine Abhängigkeit vom molekularen Diffusionskoeffizient des strömenden Mediums sowie von der Länge des von einem Volumenelement in der Schüttung bereits zurückgelegten Weges fordert. Der Mischkoeffizient sollte also einmal für Gase und Flüssigkeiten verschieden sein und weiter – im Gegensatz zu der allgemein beim Diffusionsmodell üblichen Annahme – mit wachsender Länge des Reaktors zunehmen. Wenn die letztere Abhängigkeit auch gering ist und nur bei relativ grossen Reaktorlängen ins Gewicht fällt, so ergibt sich daraus doch der Hinweis, dass bei einer Übertragung von Mischkoeffizienten aus Laborapparaturen auf technische Reaktoren Vorsicht geboten ist. Abschätzungen von Saffman für den Fall höherer Reynolds-Zahlen, bei denen das Darcy'sche Gesetz nicht mehr erfüllt ist, ergaben weiter, dass in diesem Bereich der Mischkoeffizient mit wachsender Reynolds-

Zahl wieder fallen sollte.

Ein weiterer Versuch, mit statistischen Methoden die Strömung in Schüttungsschichten zu erfassen, stammt von SCHEIDEGGER [40]. Zum Unterschied von anderen Autoren nimmt er an, dass die einzelnen Teilschritte der Bewegung eines Volumenelementes durch die Schüttung statistisch nicht voneinander unabhängig sind, sondern dass zwischen diesen Teilschritten eine Autokorrelation besteht. Diese Annahme führt zu dem Ergebnis, dass der Mischvorgang nicht durch eine Diffusionsgleichung, sondern durch eine Telegraphengleichung beschrieben werden müsste, doch fehlen bisher die entsprechenden Experimente für eine Bestätigung der zunächst rein hypothetischen Betrachtungen.

Schliesslich hat ARIS [41] für die von TURNER [42] entwickelten zwei Kanalmodelle – beim ersten Modell werden jedem Strömungskanal eine Reihe von Toträumen zugeordnet, in denen die Flüssigkeit ruht und aus denen sie nur durch Molekulardiffusion ausgetauscht werden kann, beim zweiten Modell wird ein Spektrum von Kanälen verschiedener Länge und Durchmesser angenommen – abgeleitet, dass sich der Mischkoeffizient aus zwei Termen zusammensetzen muss von denen der eine durch die Molekulardiffusion in den Kanälen bedingt wird, während der zweite je nach Modellvorstellung entweder von der Diffusion aus den Toträumen oder von der Vermischung von Stromfäden verschiedener Geschwindigkeit herrührt. Das Totraumspektrum bzw. das Spektrum der Kanäle lässt sich für eine bestimmte Schüttung aus Frequenzgangmessungen mit mehreren untereinander verschiedenen Messfrequenzen experimentell bestimmen [43].

Zusammenfassend lassen sich demnach die drei Modellvorstellungen für Rohrreaktoren mit Einbauten dahingehend charakterisieren, dass

das *Diffusionsmodell* infolge einer relativ summarischen Betrachtungsweise gut zur formelmässigen Erfassung der Verweilzeitverhältnisse in den verschiedensten Reaktortypen geeignet ist, aber keine theoretische Aussage über die Grösse des Mischkoeffizienten erlaubt,

das *Zellenmodell* bei Schüttungsschichtreaktoren eine Aussage über die Grösse des Mischkoeff-

fizienten für turbulente Strömung in Kugelschüttungen und eine Abschätzung für andere Verhältnisse ermöglicht und

das *Kanalmodell* tiefere Einsichten in das Strömungsverhalten und die physikalische Struktur eines Schüttungsschichtreaktors gibt, so dass eine rein theoretische Voraussage des Mischkoeffizienten für die verschiedensten Bedingungen möglich zu sein scheint.

III. MISCHKOEFFIZIENTEN FÜR VERSCHIEDENE TYPEN VON ROHRREAKTOREN

Zur Vorausberechnung der effektiven Verweilzeit der einzelnen Anteile des Durchsatzstromes in einem technischen Rohrreaktor ist wegen der universellen Anwendbarkeit der Formalismus des Diffusionsmodells, d.h. also, die durch Integration der Differentialgleichung (7) erhaltenen Beziehungen für praktische Zwecke am besten geeignet. Doch muss dazu der Mischkoeffizient in Abhängigkeit von den frei wählbaren Grundparametern wie Abmessungen des Reaktors und der Einbauten, Geschwindigkeit des strömenden Mediums usw. bekannt sein. Vielfach lassen sich die experimentell bestimmten Mischkoeffizienten durch Beziehungen zwischen dimensionslosen Kenngrößen, die diese Grundparameter enthalten, korrelieren. Der Mischkoeffizient wird dabei meist in Form einer dimensionslosen Péclet-Zahl $Pe = uL/D_a$ angegeben, wobei u die mittlere wahre Strömungsgeschwindigkeit im freien Zwischenraum und L eine charakteristische Längenabmessung ist. Solche Beziehungen ermöglichen Rückschlüsse auf die bezüglich der Verweilzeitverteilung günstigste Ausführungsform und die optimalen Betriebsbedingungen eines Reaktors und sind daher für eine Projektierung äusserst wichtig.

A. Einphasige Strömung

1. Leere Rohre

Für die Strömung einer einzigen Phase in leeren geraden Rohren ergibt eine Betrachtung aufgrund der Ähnlichkeitstheorie, dass (sofern die Rohre lang genug sind um Endeffekte auszuschalten) die Péclet-Zahl eine Funktion der Reynolds'schen Zahl du/ν , der Schmidt'schen Zahl $Sc = \nu/D_M$ und der relativen Rohrrauigkeit ϵ/d sein sollte [44].

Im Bereich laminarer Strömung ($Re < 2300$) verschwindet aber der Einfluss der Rohrrauigkeit, während bei ausgeprägter Turbulenz ($Re > 10\,000$) der Einfluss der Molekulardiffusion vernachlässigt werden kann. TAYLOR [19] hat für laminare Strömung die Beziehung

$$\frac{D_a}{uL} = \frac{1}{Pe} = \frac{1}{192} Re \cdot Sc$$

abgeleitet, deren Gültigkeit aber an die Bedingung geknüpft ist

$$28,8 (L/d) > Re \cdot Sc$$

Für den turbulenten Bereich gibt TAYLOR [45] die Beziehung

$$\frac{D_a}{uL} = 3,57 \sqrt{f}$$

an, wobei f der sogenannte Fanning-friction-Faktor ($\lambda = 4f$) ist, der seinerseits wieder von (ϵ/d) und Re abhängt.

Im Übergangsbereich ($2\,300 < Re < 10\,000$) decken sich die Messwerte nur schlecht mit der Taylor'schen Formel, weil in diesem Bereich der Einfluss der Molekulardiffusion, die nicht in Taylors Formel eingeht, wohl noch nicht vernachlässigt werden kann. Die von SJENITZER [46] rein empirisch entwickelte Beziehung

$$\frac{D_a}{uL} = 1,2 \times 10^2 f^{2,6} \left(\frac{d}{2L} \right)^{-0,141}$$

entspricht den Messwerten besser.

2. Rohre mit Schüttungsschichten

Nimmt man aufgrund der verschiedenen Modellvorstellungen an, dass bei einphasiger Strömung durch Schüttungsschichten der axiale Mischkoeffizient von der Strömungsgeschwindigkeit im freien Zwischenraum, der Korngrösse der Schüttung, der Molekulardiffusion und der Packungsdichte der Schüttung abhängt, so sollte nach dimensionsanalytischen Betrachtungen eine Beziehung zwischen den dimensionslosen Kenngrößen

$$Pe = \psi(Re, Sc, \epsilon) \quad (16)$$

bestehen. Dabei ist ϵ das relative Zwischenraumvolumen der Schüttung [m^3/m^3].

In Abb. 1 sind Messwerte für die Strömung von Wasser durch eine Kugelschüttung ($d_p = 2\text{ mm}$,

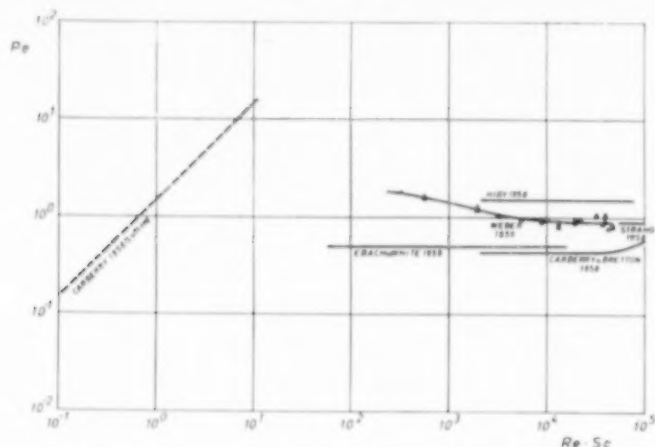


Abb. 1. Axiale Mischung bei einphasiger Strömung durch Kugelschüttungen.

$d_i = 50$ mm, $L = 1000$ mm, $\epsilon = 0,32$) wiedergegeben [47]*, zusammen mit den Werten anderer Autoren für Kugelschüttungen [50-53]. Dabei ist die Péclet-Zahl nicht wie allgemein üblich gegen die Reynolds'sche Zahl allein, sondern gegen das Produkt aus Reynolds'scher und Schmidt'scher Zahl aufgetragen, um auch die für die verschiedenen Markierungssubstanzen unterschiedliche Moleku-

*Markierung (Stoßmarkierung mit verdünnter Salzsäure, $\Delta p_{\max} 10^{-3}$ [g/cm³]) und Messung des Konzentrationsverlaufes erfolgten beide in der Achse der Schüttung. Die Péclet-Zahl wurde durch statistische Auswertung der Verweilzeitverteilungskurve berechnet [27, 48, 49].

lardiffusion mit einzubeziehen. Während bei ausreichender Turbulenz alle Messungen offensichtlich nach dem theoretisch vorausgesagten Grenzwert $Pe = 2$ tendieren, streuen die Messwerte im Übergangsgebiet.

Es fällt auf, dass die von EBACH und WHITE [51] und von CARBERRY und BRETTON [50] mit Farbstoffen als Markierungssubstanz bestimmten Péclet-Zahlen relativ niedrig liegen. Eigene Vorversuche zeigten, dass Farbstoffe für solche Versuche wenig geeignet sind, weil diese vom Füllkörpermateriale evtl. zum Teil adsorbiert werden, was zu einer Verfälschung der Messergebnisse in

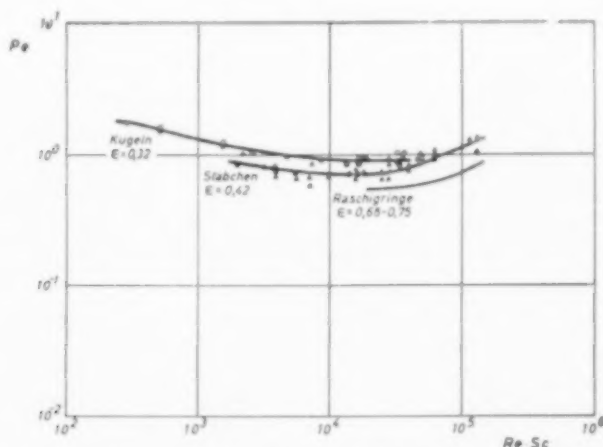


Abb. 2. Axiale Mischung bei einphasiger Strömung durch Schüttungen.

Richtung auf einen zu grossen Mischkoeffizienten führt. Die eigenen Messwerte, die sich gut an die Werte von Strang und Geankoplis anschliessen, liegen etwas niedriger als die von Hiby durch Verdrängungsmarkierung erhaltenen Werte, möglicherweise, weil die Packungsdichte der Schüttung verschieden war. Eine eindeutige Beziehung über den Wandeffluss, der sich in einer Abhängigkeit der Peclet-Zahl vom Verhältnis d_p/d_i äussern müsste, ist bei den bisher vorliegenden Messungen nicht zu erkennen. Dagegen zeigt Abb. 2, mit Werten für Kugeln ($\epsilon = 0,32$), Glaszylinder ($\epsilon = 0,42$) und Raschig-Ringe ($\epsilon = 0,68-0,75$) [7, 9, 47, 53], den nach Gleichung (16) zu erwartenden Einfluss des relativen Zwischenraumvolumens ϵ . Mit steigendem ϵ fällt bei Flüssigkeiten die Peclet-Zahl, d.h. die Verweilzeit des Durchsatzstromes wird ungleichmässiger. Da bei Gasen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Werte für Kugeln und Raschig-Ringe gefunden wurden [33, 54], bleibt noch offen, ob bei den Flüssigkeiten zusätzliche konvektive Mischbewegungen, die selbst bei relativ geringen Dichteunterschieden zwischen markierter und unmarkierter Lösung noch beträchtlich sein können [52], in allen Fällen ganz ausgeschaltet waren.

3. Rohre mit rotierenden bzw. schwingenden Einbauten

Der axiale Mischkoeffizient in zylindrischen Reaktoren mit rotierenden Mischflügeln und feststehenden Kreisringen als Trennplatten (Scheibel-Kolonnen, Rotary-disk-Kolonnen), lässt sich durch die Beziehung

$$\frac{D_a}{v} = \alpha \left(\frac{Nd_r^2}{v} \right)^{0,84} \left(\frac{Ld_r}{v} \right)^{0,16} \left(\frac{A_h}{A} \right)^{\beta \cdot (d_r/l)} \quad (17)$$

erfassen [55, 56]. Dabei ist N die Drehzahl des Rührers, d_r der Durchmesser des Rührflügels, L die Gesamtlänge des Rohres, A_h der freie Strömungsquerschnitt der Trennplatten, A der Querschnitt des Rohres und l der Abstand zwischen den Trennplatten. α und β sind Konstanten, die von der Form des Rührers abhängen. Es ergeben sich bestimmte optimale Anordnungen und Abmessungen von Rührer und Trennplatten für kleinste Längsvermischung, d.h. gleichmässigste Verweilzeit aller Anteile des Durchsatzstromes.

Für Kolonnen mit schwingenden Siebplatten, wie sie vielfach bei Extraktionen benutzt werden, lässt sich der axiale Mischkoeffizient bei Wasser als zusammenhängende Phase aus folgender empirischer Beziehung berechnen [57].

$$\frac{1}{Pe} = 0,17 \left(\frac{v_c}{u_c m} \right)^{1,45} \left(\frac{m}{d} \right)^{0,70} \left(\frac{l}{m} \right)^{0,08} \times \left(\frac{u_d m}{v_c} \right)^{0,30} \left(\frac{\sigma \rho_c m}{\mu_c^2} \right)^{0,42} \left(\frac{f m}{v_c^2} \right)^{0,33} \left(\frac{a}{m} \right)^{0,07} \quad (18)$$

Dabei ist m die Plattendicke, d der Lochdurchmesser in den Platten, l der Plattenabstand, σ die Grenzflächenspannung, f die Schwingungsfrequenz und a die Amplitude der Schwingung (der Index c bezeichnet die zusammenhängende, der Index d die verteilte Phase).

Die Mischkoeffizienten in solchen Reaktoren sind grösser als in Schütttschichten, d.h. die Verweilzeit ist ungleichmässiger.

4. Rohre mit Wirbelschichten

Bei Wirbelschicht-Reaktoren, insbesondere solchen die von Gasen durchströmt werden, ist die Wirbelschicht nur unter ganz bestimmten Bedingungen homogen; vielfach steigt ein Teil des strömenden Mediums in grossen "Blasen" rasch durch die Schicht auf, und nur ein geringer Teil nimmt seinen Weg durch die die Blasen umhüllende Feststoffschicht [58]. Nur für homogene Wirbelschichten lässt sich aber die Verweilzeitverteilung des strömenden Mediums mit Hilfe der Differentialgleichung (7) berechnen*. Doch ist das Diffusionsmodell nur dann anwendbar, wenn die Schicht einerseits lang genug ist, andererseits keinen zu grossen Durchmesser hat. Bei kurzen engen Wirbelschichten tritt nämlich meist eine Zirkulationsströmung auf, die in der Mitte nach oben und an den Wänden nach unten gerichtet ist, während bei sehr breiten Wirbelschichten die Weglänge der Mischbewegung im Vergleich zu den Abmessungen des Reaktors gross wird; beides ist mit dem

*Falls ein grösserer Anteil des strömenden Mediums in Blasen aufsteigt, treten Unstetigkeiten in der Verweilzeitkurve auf, die sich durch Einführung eines sogenannten Querstromverhältnisses für den Stoffaustausch zwischen Blasen und "emulgiertem" Teil der strömenden Phase in ähnlicher Weise wie bei adsorbierenden Einbauten quantitativ erfassen lassen [23].

Diffusionsmodell nicht zu erfassen. Die in Laborapparaturen gemessenen Mischkoeffizienten sind daher nur bedingt auf technische Wirbelschichten übertragbar.

Bildet sich eine quasi homogene Wirbelschicht, so sollte nach Ähnlichkeitsbetrachtungen für den axialen Mischkoeffizienten eine Beziehung bestehen

$$Pe = \phi(Re, \epsilon, d_p/d_t, L/d_t) \quad (19)$$

Die experimentell gemessenen Mischkoeffizienten für die durchströmende Phase sind bei Wirbelschichten [59–62] grösser als bei Schütttschichten [$D_a = (0,5 \dots 10) u_a \cdot d_p$], die Verweilzeit ist also ungleichmässiger. Da die Vermischung auf zwei verschiedenen Grundvorgängen beruht – einerseits der "Mikro"-Vermischung des strömenden Mediums in den freien Zwischenräumen zwischen den aufgewirbelten Feststoffteilchen, andererseits der "Makro"-Vermischung durch die bewegten Feststoffteilchen – [68] und beide Effekte in entgegengesetzter Weise von ϵ abhängen, findet man je nach Korngrösse der aufgewirbelten Feststoffteilchen bei einer ganz bestimmten Reynoldszahl, die etwa einem $\epsilon = 0,70$ bis $0,80$ entspricht, eine minimale Péclet-Zahl, also ein Maximum der Vermischung [59, 61].

B. Zweiphasige Strömung

Bei Reaktoren, die von zwei Phasen durchströmt werden, wie Blubberkolonnen, Tropfkolonnen, Aufstromkolonnen, Rieselkolonnen und Wirbelfliessschichten, lässt sich die Verweilzeitverteilung sowohl für die zusammenhängende als auch für die verteilte Phase mit Hilfe des Diffusionsmodells erfassen, doch sind bisher nur wenige Werte für den axialen Mischkoeffizienten in solchen Reaktoren veröffentlicht worden.

1. Blubberkolonnen und Tropfkolonnen

Für die sogenannten Blubberkolonnen, bei denen eine von unten nach oben strömende flüssige Phase von aufsteigenden Gasblasen durchmischt wird, sind bisher noch keine Messwerte für den axialen Mischkoeffizienten bekannt geworden. Doch ergeben sich wertvolle Hinweise für das Verweilzeitverhalten aus Messungen an sogenannten Blasensäulen, bei denen die flüssige Phase stationär im Reaktor bleibt und nur das Gas kontinuierlich

durchgesetzt wird [63]. Bei Blasensäulen wächst der Mischkoeffizient der flüssigen Phase proportional mit dem Gasdurchsatz q_g und der Blasengrösse d_b . Dabei sind je nach Gasdurchsatz deutlich zwei verschiedene Bereiche zu unterscheiden: ein sogenannter laminarer Bereich, in dem die einzelnen Blasen ohne grössere Wechselwirkung untereinander aufsteigen und ein turbulenter Bereich, in welchem sich deutliche Turbulenzballen bilden. Während im laminaren Bereich der Mischkoeffizient linear mit dem Gasdurchsatz nur relativ wenig ansteigt (bei Wasser und Luft von 1 auf ca. $10 \text{ cm}^2/\text{sec}$), nimmt er im turbulenten Bereich mit steigendem Gasdurchsatz schnell bis auf ca. $70 \text{ cm}^2/\text{sec}$ zu, wo dann offensichtlich mit der maximalen Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen eine obere Grenze erreicht wird. Auch wächst der Mischkoeffizient mit steigender Länge der von den Blasen durchströmten Flüssigkeitsschicht. Die Absolutwerte der Mischkoeffizienten liegen um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher als bei einphasiger Strömung in Schütttschichten. In Blubberöfen muss man daher zumindest im turbulenten Bereich mit stark unterschiedlichen Verweilzeiten rechnen [15].

In Tropfkolonnen, bei denen verteilte und zusammenhängende Phase im Gegenstrom fliessen, nimmt der axiale Mischkoeffizient mit steigendem Durchsatz der verteilten Phase und zunehmendem Kolonnendurchmesser zu, dagegen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der zusammenhängenden Phase und wachsendem (!) Tropfendurchmesser ab [64].

2. Aufstromkolonnen und Rieselkolonnen

Aufstromkolonnen und Rieselkolonnen mit unporösen (und porösen) Füllkörpern, die von Gasen und Flüssigkeiten gleichzeitig im Gleich- oder Gegenstrom durchströmt werden, sind für die modernen kontinuierlich katalytischen Synthesen ebenso wie für Stofftrennprozesse von besonderem Interesse.

Für Aufstromkolonnen lässt sich aus Ähnlichkeitsbetrachtungen ableiten, dass für den Mischkoeffizienten in der flüssigen Phase eine Beziehung

$$Pe_c = \psi(Re, We, \epsilon, d_t/d_p, u_f/u_g) \quad (20)$$

bestehen sollte. Dabei sind u_f und u_g die wahren mittleren Strömungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeit und Gas im freien Zwischenraum der Schüttung. Ein Einfluss der Molekulardiffusion (Sc) ist dagegen wegen der starken Turbulenz durch die aufsteigenden Gasblasen kaum zu erwarten. Abb. 3 zeigt Messwerte für die zusammenhängende flüssige Phase am System Wasser/Luft bei Schüttungen aus 4×10 mm Glaszylindern [47].* Bei konstantem Gasdurchsatz nimmt die Péclet-Zahl der flüssigen Phase mit kleiner werdender Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ab, bei konstantem Flüssigkeitsdurchsatz dagegen mit kleiner werdender Strömungsgeschwindigkeit der verteilten Gasphase zu.

Die Flüssigkeitsdurchmischung ist, wie zu erwarten, erheblich grösser als bei einphasiger Strömung. Die gestrichelten Parameter für konstantes u_f/u_g zeigen, dass sowohl die Relativgeschwindigkeit zwischen flüssiger Phase und Gasphase als auch die Absolutgeschwindigkeit der strömenden Medien die Vermischung beeinflussen. Ein Einfluss der Blasengrösse konnte im Gegensatz zu den Messungen an Blasensäulen nicht beobachtet werden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die primär gebildeten Gasblasen praktisch sofort wieder an den Füllkörpern zusammen-

*Für Stossmarkierung und für Verdrängungsmarkierung wurden praktisch übereinstimmende Werte erhalten.

menlaufen und dann mit nahezu konstanter Grösse durch die Kolonne aufsteigen. Versuche, die zur Veränderung der Blasengrösse mit 25% iger Glukoselösung sowie mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen Alkohol durchgeführt wurden, zeigten weder einen signifikanten Einfluss der durch die Weber'sche Kennzahl charakterisierten Oberflächenspannung, noch der davon abhängenden Blasengrösse. Doch unterscheiden sich die in Abb. 4 wiedergegebenen Messwerte für 2 mm Glaskugeln [47] deutlich von den Messwerten an Glaszylindern (Abb. 3). Abgesehen davon, dass die Péclet-Zahlen unter vergleichbaren Bedingungen bei den Zylindern wesentlich niedriger als bei den Kugeln sind, zeigt sich ein Unterschied im Verlauf der Kurven für konstanten Gasdurchsatz. Rein optisch ist der Mischvorgang in den beiden Schüttungen sehr verschieden. Während bei den Zylindern die Gasblasen gut segregiert aufsteigen und das Blasenvolumen etwa mit dem Volumen einer "Mischzelle" in der Schüttung übereinstimmt, ist bei den kleinen Kugeln das Blasenvolumen um ein Mehrfaches grösser als das Zellenvolumen, so dass eine Blase mehrere nebeneinanderliegende Zellen einnimmt. Dadurch werden die Mischlängen relativ gross im Vergleich zu den Abmessungen der Schüttung; die Anwendung des Diffusionsmodells scheint daher wohl nur bis zu einem gewissen Verhältnis Blasenvolumen Zellenvolumen sinnvoll

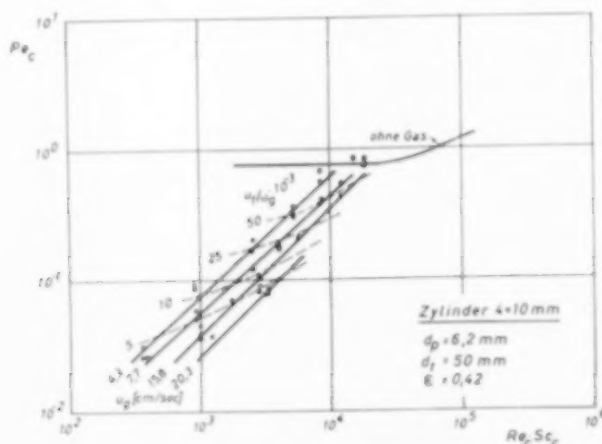


Abb. 3. Axiale Mischung der zusammenhängenden Phase bei zweiphasiger Strömung von Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom.

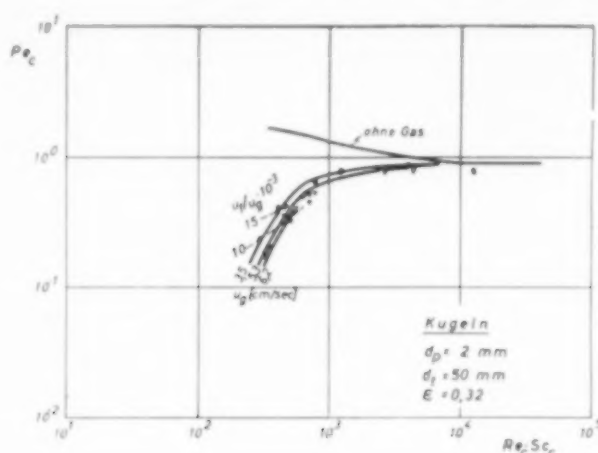


Abb. 4. Axiale Mischung der zusammenhängenden Phase bei zweiphasiger Strömung von Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom.

Für den Gegenstrom zweier flüssiger Phasen (Wasser und Kerosin) in Füllkörperkolonnen ergeben sich analoge Verhältnisse wie für den in Abb. 3 und 4 dargestellten Gleichstrom [65, 69]. Die Péclet-Zahl der zusammenhängenden Phase wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit dieser Phase grösser und mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit der verteilten Phase kleiner. Für die Vermischung in der verteilten Phase charakterisiert durch deren Péclet-Zahl Pe_d ergeben sich verschiedene Tendenzen, je nach dem, ob diese die Füllkörper benetzt oder nicht. Bei nicht benetzender verteilter Phase fällt Pe_d mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit der zusammenhängenden Phase und fallender Strömungsgeschwindigkeit der verteilten Phase; bei benetzender verteilter Phase fällt Pe_d mit wachsenden Strömungsgeschwindigkeiten beider Phasen. Die Pe_d -Werte sind in diesem Fall durchweg niedriger als für eine nicht benetzende verteilte Phase.

Für Rieselkolonnen, bei denen Flüssigkeit von oben auf die Füllkörper aufrieselt und Gas im Gleich- oder Gegenstrom durchströmt, sollte man aufgrund der Ähnlichkeitstheorie für die Vermischung in der herabrieselnden Flüssigkeit eine Beziehung erwarten

$$Pe = \phi(Re, Ga, d_p/d_l) \quad (21)$$

wobei die Galiläische Kennzahl $Ga = gd_p^3/\nu^2$

charakteristisch ist für den Einfluss der Erdbeschleunigung auf den Rieselvorgang. OTAKE und Mitarbeiter [29] konnten Versuche in Laborkolonnen mit Raschigringfüllung durch die Beziehung

$$\frac{Da}{\nu} = 0,527 Re^{0,5} Ga^{0,33} \quad (22)$$

korrelieren, die sich in der Tat weitgehend mit Gleichung (21) deckt. Die Autoren fanden bei ihren Versuchen keinen Einfluss des Verhältnisses d_p/d_l auf den Mischkoeffizienten, doch zeigen Verweilzeitversuche, die im Institut für chemische Technologie der T.H. Darmstadt an grosstechnischen Rieselkolonnen durchgeführt wurden [66], dass beim Rieselverfahren die Flüssigkeitsvermischung noch von weiteren Parametern wie anfängliche Flüssigkeitsaufgabe, Schüttweise der Füllkörper usw. abhängen dürfte, bzw. dass Gleichung (22) nicht ohne weiteres auf technische Kolonnen übertragbar ist.

Der Gasdurchsatz hat unterhalb des Flutpunktes keinen Einfluss auf die Vermischungsverhältnisse in der rieselnden Flüssigkeit [15, 29], doch nimmt umgekehrt die Rückvermischung in einer entgegenströmenden Gasphase nicht nur mit steigender Gasbelastung, sondern auch mit steigender Flüssigkeitsbelastung zu und erreicht schliesslich die gleiche Grössenordnung wie die Rückvermischung in der Flüssigkeit [54].

IV. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorstehenden Abschnitte zeigen, dass, bei Beachtung gewisser Grenzen in der Anwendbarkeit des Diffusionsmodells, in dem axialen Mischkoeffizienten eine quantitative Masszahl gegeben ist, mit deren Hilfe sich das Verweilzeitverhalten einphasig durchströmter Reaktoren mit und ohne Einbauten berechnen lässt. Mit den Ergebnissen der bisher vorliegenden Arbeiten dürfte die Abhängigkeit des Mischkoeffizienten von den wesentlichen Parametern erkannt, in theoretisch einleuchtender Weise erklärt und weitgehend auch quantitativ erfasst sein. Wenn auch die Fehlergrenze bei den bisher aufgestellten Kenngrößen-Beziehungen noch relativ gross ist, so ergeben sich doch schon sehr wesentliche Hinweise für die Gestaltung von Reaktoren und Stofftrennapparaten. Durch eine Berücksichtigung der axialen Vermischung, die meist wesentlich grösser ist, als bisher angenommen wurde, wird es in Zukunft möglich sein, solche Apparate genauer als bisher vorzuberechnen. Da die meisten Versuche bisher aber an Laborkolonnen durchgeführt wurden, ist bei der Übertragung auf technische Reaktoren Vorsicht geboten, insbesondere weil dort auch noch zusätzliche thermische und konvektive Mischbewegungen auftreten können, die durch die bisherigen Ergebnisse nicht erfasst werden.

Bei zweiphasiger Strömung sind die Verhältnisse wesentlich komplexer und daher bis jetzt auch nur zum Teil in befriedigender Weise erfasst. Da aber gerade die zweiphasige Strömung bei chemischen Reaktoren besonders interessiert, wird es eine wichtige Aufgabe zukünftiger technologischer Forschungsarbeiten sein, zur Klärung der Phänomene beizutragen. Arbeiten darüber sind am Institut für chemische Technologie der T.H. Darmstadt z.Zt. im Gange und werden in absehbarer Zeit veröffentlicht werden.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

a = Schwingungsamplitude	cm
α = Volumenanteil strömender Phase pro Volumeneinheit stationärer Phase	

LITERATUR

- [1] MAH R. S. H. *Chem. Engng. Birmingham* 9 1957 7.
 [2] HAM und COE *Chem. Met. Engng.* 19 663 1918

A = Reaktorquerschnitt	cm ²
A_h = freier Strömungsquerschnitt der Trennplatte	cm ²
Bo = Bodenstein'sche Kenngrösse $Bo = uL/D_a$	
c = Konzentration in der strömenden Phase	Mol/cm ³
d = Rohrdurchmesser	cm
d' = Lochdurchmesser bei Siebplatten	cm
d_h = Blasendurchmesser	cm
d_p = kennzeichnende Abmessung des Füllkörpermateri- als	cm
d_r = Durchmesser des Rührers	cm
d_t = Reaktordurchmesser	cm
D = Diffusionskoeffizient	cm ² /sec
D_a = axialer Mischkoeffizient	cm ² /sec
D_r = radialer Mischkoeffizient	cm ² /sec
D_M = molekularer Diffusionskoeffizient	cm ² /sec
e = Rohrrauigkeit bzw. relatives Zwischenraumvolumen	
f = Fanning-friction-Faktor $(\lambda = 4f)$ bzw. Schwingungsfrequenz [Hertz]	
Ga = Galiläische Kennzahl $Ga = g \cdot d_p^3 / \nu^2$	
λ = Blasius-Koeffizient für den Druckverlust in Rohrleitungen	
l = Plattenabstand	cm
L = Reaktorlänge bzw. Rohrlänge	cm
m = Plattendicke	cm ²
N = Drehzahl	Upm
n = Konzentration in der stationären Phase	Mol/cm ³
Pe = Péclet'sche Kenngrösse $Pe = u d_p / D_a$	
q = Durchsatz	cm ³ /sec
Re = Reynolds'sche Kenngrösse $Re = u d / \nu$	
σ = Grenzflächenspannung	kp/cm
Sc = Schmidt'sche Kenngrösse $Sc = \nu / D$	
t = Zeit	sec
θ = reduzierte Zeit $\theta = t/\tau$	
τ = mittlere Verweilzeit	sec
u = Strömungsgeschwindigkeit im freien Zwischenraum	cm/sec
u_0 = Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf den leeren Reaktor	cm/sec
U = Kenngrösse $U = Bo/2$	
v = Volumen	cm ³
We = Weber'sche Kennzahl $We = \sigma / \gamma \cdot d_h^2$	
ν = kinematische Zähigkeit	cm ² /sec
x = Längenkoordinate	cm
z = reduzierte Längenkoordinate $z = x/L$	
γ = spezifisches Gewicht	kp/cm ³

Indices

c = zusammenhängende Phase
d = verteilte Phase
f = flüssige Phase
g = Gasphase
n = n -ter Kessel einer Rührkesselskade
o = Anfang, Zulauf

- [3] BÜCHE W. Unveröffentl. Arbeiten (vgl. HOUBEN-WEYL, *Methoden der org. Chemie* (4. Aufl.) Bd. 1, Teil 2).
- [4] McMULLIN R. B. und WEBER M. Jr. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1935 **31** 409.
- [5] KIRILLOV J. *Zh. prikl. khim. Leningr.* 1940 **13** 973.
- [6] DEWIATOW B. N. und BOGATSCHOV G. N. *Zh. prikl. khim. Leningr.* 1951 **24** 1156.
- [7] DANCKWERTS P. V. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 1.
- [8] PAWLOVSKI I. *Chem.-Ing.-Tech.* 1954 **26** 699.
- [9] KRAMERS H. und ALBERDA G. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 173.
- [10] GREENHALGH R. E., JOHNSON R. L., H. D. NOTT *Chem. Engng. Progr.* 1959 **55** 44.
- [11] ZWIETERING Th. N. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **11** 1.
- [12] KLINKENBERG A. und SJENITZER F. *Chem. Engng. Sci.* 1956 **5** 258.
- [13] DAMKÖHLER G. in EUCKEN-JACOB, *Der Chemie-Ingenieur* Bd. III/1 S.359 ff. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.
- [14] SCHOENEMANN K. *Dechema-Monogr.* 1952 **21** 203.
- [15] HOFMANN H. Dissertation, Darmstadt 1955.
- [16] MASON D. R. und PIRET E. L. *Industr. Engng. Chem.* 1950 **42** 817.
- [17] CHOLETTE A. und CLOUTIER L. *Canad. J. Chem. Engng.* Juni 1959 105.
- [18] BOSWORTH R. C. L. *Phil. Mag.* 1948 **39** 847.
- [19] TAYLOR Sir G. I. *Proc. Roy. Soc.* 1953 **A219** 186; 1954 **A225** 473.
- [20] FAHLEN R. W. und SMITH J. M. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 25.
- [21] BERNARD R. A. und WILHELM R. H. *Chem. Engng. Progr.* 1950 **46** 233.
- [22] YAGI S. und MIYAUCHI T. *Chem. Engng. (Tokyo)* 1953 **17** 382.
- [23] MAY W. G. *Dechema-Monogr.* 1959 **32** 261.
- [24] KREVELLEN D. W. van *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 533.
- [25] CRANK J. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1956).
- [26] VUSSE J. G. van de *Chem. Engng. Sci.* 1959 **10** 229.
- [27] LEVENSPIEL O. und SMITH W. K. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **6** 227.
- [28] GILLILAND E. R. und MASON E. A. *Industr. Engng. Chem.* 1949 **41** 1191.
- [29] OTAKE T. und KUNUGITA E. *Chem. Engng. Tokyo*, 1958 **22** 144.
- [30] LAPIDUS L. und AMUNDSON N. R. *J. Phys. Chem.* 1952 **56** 984.
- [31] DEISLER P. F. und WILHELM R. H. *Industr. Engng. Chem.* 1953 **45** 1219.
- [32] LAPIDUS L. *Industr. Engng. Chem.* 1957 **49** 1000.
- [33] MCHENRY K. W. und WILHELM R. H. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **3** 83.
- [34] ARIS R. und AMUNDSON N. R. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1957 **3** 280.
- [35] CARBERRY J. J. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 13M-21M.
- [36] PRAUSNITZ J. M. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 14M.
- [37] JOSSELYN DE JONG G. *Trans. Geophys. Un.* 1958 **39** 67.
- [38] SAFFMAN P. G. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **11** 125.
- [39] SAFFMAN P. G. *Fluid Mech.* 1959 **6** 321.
- [40] SCHEIDEGGER A. E. *Canad. J. Phys.* 1958 **36** 649.
- [41] ARIS R. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **10** 80.
- [42] TURNER G. A. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **7** 156.
- [43] TURNER G. A. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **10** 14.
- [44] LEVENSPIEL O. *Industr. Engng. Chem.* 1958 **50** 343.
- [45] TAYLOR Sir G. I. *Proc. Roy. Soc.* 1954 **A223** 446.
- [46] SJENITZER F. *Petrol Engr. Dez.* 1958.
- [47] WEBER H. Dissertation TH. Darmstadt 1960.
- [48] LAAN E. van der *Chem. Engng. Sci.* 1958 **7** 187.
- [49] ARIS R. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **9** 266.
- [50] CARBERRY J. J. und BRETTON R. H. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 367.
- [51] EBACH E. A. und WHITE R. R. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1958 **4** 161.
- [52] HIBY J. W. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 180.
- [53] STRANG D. A. und GEANKOPLIS C. J. *Industr. Engng. Chem.* 1958 **50** 1305.
- [54] MARIA F. de Ph.D. Thesis, University of Michigan 1958.
- [55] YAGI S. und MIYAUCHI T. *Chem. Engng. Tokyo*, 1955 **19** 507.
- [56] NAGATA S., EGUCHI W., KASAI H., MORINO J. *Chem. Engng. Tokyo* 1957 **21** 784/91.
- [57] MAR B. W. und BABB A. L. *Industr. Engng. Chem.* 1959 **59** 1011.
- [58] BRÖTZ *Chem.-Ing.-Tech.* 1952 **24** 60.
- [59] HANRATTY T. J., LATINEN G., WILHELM R. H. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1956 **2** 372.

- [60] BLICKLE T. und KALDI P. *Chem. Tech.* 1959 **11** 181.
- [61] OSHIMA T., WAKAO N., YAGI S. *Chem. Engng. Tokyo*, 1948 **22** 786.
- [62] ASKINS J. W., HINDS G. P. und KUNREUTER F. *Chem. Engng. Progr.* 1951 **47** 401.
- [63] SIEMES W. und WEISS W. *Chem.-Ing.-Tech.* 1957 **29** 729.
- [64] BRUTVAN D. R. Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy N.J. 1959.
- [65] JACQUES G. L., COTTER J. E. und VERMEULEN Th. U.S. Atomic Energy Commission Report UCRL-8658 1959.
- [66] BILL W. und DE QUEIROS J. C. Studienarbeit, T.H. Darmstadt 1955.
- [67] KÜCHLER L. und HORN F. *Chem.-Ing.-Tech.* 1959 **31** 1.
- [68] WICKE E. und TRAWINSKI H. *Chem.-Ing.-Tech.* 1953 **25** 114.
- [69] JACQUES G. L. und VERMEULEN Th. U.S. Atomic Energy Commission Report UCRL-8029 1957.
- [70] CHOLETTE A., BLANCHET J. and CLOUTIER L. *Canad. J. Chem. Engng.* Febr. 1960, 1.
- [71] SAFFMANN P. G. *Fluid Mech.* 1960 **7** 194.

DISCUSSION

Ir. WESTERTIJP: We have determined the residence time distribution in a rotating disc contactor, a similar apparatus as those investigated by NAGATA and co-workers (your equation 17). We could not interpret our data with a product of dimensionless numbers as NAGATA did, but we found that a correlation of the type

$$\frac{D_a}{v} = \frac{1}{A Re_{\text{rotation}}^{-1} + B} + C Re_{\text{flow}}$$

covered well our results. A , B and C are constants. Thus the effects of the rotation speed and the linear liquid velocity seem to be additive in our case.

If we compare our results with those of NAGATA and co-workers, we see that his axial diffusion coefficients are approximately two or three times higher than ours. The length to diameter ratio of our column was 10, for his column it was 3. Is there anything known about the influence of the length-to-diameter ratio in this type of equipment?

Dr. HOFMANN: Wir haben beim Vergleich von Verweilzeitmessungen, die wir vor einigen Jahren in technischen Rieselkolonnen (Höhe 6 m, Durchmesser 0.8 m) durchgeführt haben, festgestellt, dass sich die errechneten Mischkoeffizienten ebenfalls nicht mit der von OTAKE und KUNUGITA (29) angegebenen Formel für berieselte Laborkolonnen (Gleichung 22) korrelieren lassen. Es scheint daher durchaus möglich, dass ein zusätzlicher Einfluss des Verhältnisses von Länge zu Durchmesser des Apparates vorhanden ist, wie dies auch J. W. Askins u.a. (*Chem. Eng. Progr.* 47, 401 (1951)) für Wirbelschichten gefunden haben.

Ir. VAN LOOKEREN CAMPAGNE: Very often the characteristics of a flow system are identified by the characteristics of a given flow model, preferably by one parameter only, as Dr. HOFMANN did, using the Bo-number of the diffusion concept.

Another possibility, which might be preferred in case a first-order chemical reaction takes place in the flow system, is to try to characterize the system by its ability to give a certain conversion. The characterization by a flow model, namely, is unsatisfactory when a chemical reaction is involved especially at very high conversion levels.

It is known that the average residence time τ and the residence time distribution curve give sufficient information to calculate the conversion of a first-order reaction; this calculation runs as follows:

1. The experimentally obtained response curve on a pulse injection of tracer $[c(t)]$ is transformed into a residence time distribution curve $[R(\theta)]$ following

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad ; \quad R(\theta) = \frac{\int_0^\infty c(t) t dt}{\left(\int_0^\infty c(t) dt \right)^2} \cdot c(t)$$

2. The value of $R_k = (1 - \text{conversion})$ is calculated according to:

$$R_k = \int_0^\infty R(\theta) \cdot e^{-k\theta} d\theta.$$

This gives the function $R_k = f(k)$, in which k = rate constant \times average residence time τ .

3. To characterize the system by one parameter one can use the integral

$$A = \frac{1}{\int_0^\infty R_k dk}$$

$A = 1$ for a plug-flow system;

$A = 0$ for an ideally mixed vessel.

Generally spoken the characterization of an apparatus by its R_k vs. k graph or by its conversion ability factor A , as defined above, instead of comparing it with a flow model, will be of advantage when one pursues high conversions or when one has to deal with a system with a low A -value, i.e. when it approaches a stirred tank reactor.

Another remark is that the same principle, as given above, can be applied to other than first-order reactions by assuming some state of mixedness or by calculating the conversion for the two extremes: complete mixedness and complete segregation, as Mr. ZWIETRING has shown in *Chem. Engng. Sci.* 1959 11, 1.

Dr. HOFMANN: Ich glaube, dass diese Methode das Verweilzeitverhalten von kontinuierlich arbeitenden Apparaten ohne Benutzung eines Strömungsmodells zu charakterisieren, für praktische Zwecke sehr wertvoll ist. Wir haben bei anderer Gelegenheit in sehr ähnlicher Weise die Mischleistung eines Rührautoklaven durch die effektiv erhaltene Geschwindigkeitskonstante einer darin ausgeführten Gemischphase-Reaktion 1. Ordnung charakterisiert. Doch glaube ich nicht, dass diese Betrachtungsweise bezüglich des für die Rückvermischung wesentlichen Mikrogesehens in kontinuierlich durchströmten Reaktoren einen besseren Einblick geben kann, als die anderen Modellvorstellungen.

Ir. STERMERDING: We have also carried out experiments in a packed column, filled with 13 mm Raschig rings. Water was flowing down and air flowing up in bubbles through the continuous water phase. We found that the axial diffusion coefficient for the water phase was essentially independent of the water flow rate (which was very low, but varied from about 0.2–1 cm/s) and only dependent on the air flow rate. At fairly low air flow rates a maximum value for the axial diffusion coefficient was found, as is shown in Fig. 1.

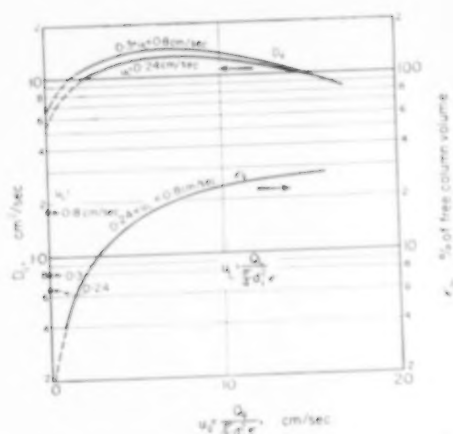


FIG. 1. Axial mixing coefficient of continuous phase in counter-current two-phase flow (water-cont., air-disp.).

Raschigrings
 $d_p = 13$ mm
 $\epsilon = 0.63$
 $d_t = 400$ mm
 $L = 3000$ mm

I would like to ask you whether your results point also to an axial mixing coefficient which is essentially only dependent on the gas flow rate.

DR. HOFMANN: Für den Fall, dass Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom von unten nach oben durch die Kolonne strömen, haben wir auch Messungen an Raschigringen (6 mm) durchgeführt (47) (Kolonnendurchmesser 50 mm,

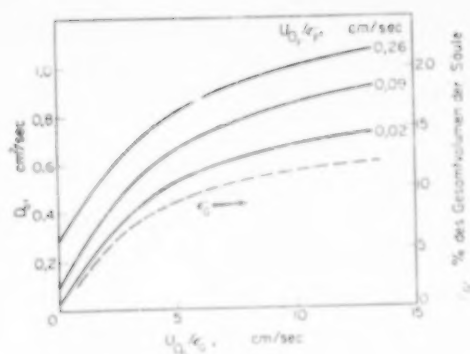


Abb. 2. Mischkoeffizient D_a der zusammenhängenden Phase bei zweiphasiger Strömung von Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom.

Raschigrings
 $d_p = 6$ mm
 $d_t = 50$ mm
 $\epsilon = 0.71 = \epsilon_F + \epsilon_G$
 $L = 1000$ mm

Kolonnenlänge 1000 mm). Bei der Auftragung von Pe_c gegen Re_c , Sc_c ergeben sich nahezu die gleichen Werte wie für die Glaszylinder (Abb. 3). Tragen wir in der von Ihnen vorgeschlagenen Weise D_a gegen u_G auf, so erhalten wir das in Abb. 2 wiedergegebene Bild. Neben dem Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Gases zeigt sich also auch deutlich ein Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit. Die Strömungsverhältnisse bei Gleich- und bei Gegenstrom scheinen demnach verschieden zu sein.

G2. The distribution of residence times in a falling water film

O. A. ASBJORNSEN

The Technical University of Norway, Chemical Engineering Laboratory, Trondheim, Norway

Abstract—The distribution of residence times of a tracer injected into a falling water film on the outside of a cylindrical tube has been measured by the frequency response method. A frequency range of about 4 decades is covered, giving phase angles up to 3600° and amplitudes attenuated in the ratio of about 3×10^{-3} . High accuracy and reproducibility in this wide range are obtained by connecting a Fourier analyser to the measuring equipment.

The effect of the Reynolds number and the film length on the distribution function has been studied in the region of the Reynolds number from 50 to 600 for pure water and up to 1600 with surface active agents present. The dimensionless frequency response is found to change little with the Reynolds number and with the film length, the latter observations indicating that end effects are negligible.

Characteristic parameters of the distribution function such as the mean residence time and the minimum residence time are compared with other measurements of velocities and film thickness. The mean residence time of the tracer is found to be from 2 to 7 per cent greater than the mean residence time of the water derived from the laminar film theory. This is to be expected when eddy and molecular diffusion effects are present to some extent. The minimum residence time of the tracer corresponds well to the surface velocity measured by FRIEDMAN and MILLER and BRAUER up to $Re = 400$. Above $Re = 400$ there is a deviation from the surface velocity measured by BRAUER.

When the surface is rippling, the experimental results agree with the conclusion of STIRBA and HURT concerning turbulence in the outer part of the film. It is thus found that the deviation from laminar theory in the distribution function for the residence times of a tracer in pure water, is caused mainly by the ripples on the air-water interface. When surface active agents are added in a sufficient concentration, the ripples practically disappear, and the distribution function approaches closely to a pure laminar film distribution, even up to Reynolds number of about 1600. This agrees with the conclusions drawn by EMMERT and PIGFORD from their absorption experiments.

The experimental distribution functions obtained in the present paper are compared to different flow models, such as pure laminar flow with no diffusion, rodlike flow with superimposed longitudinal diffusion and to the model consisting of mixing stages in cascade. None of these models gave satisfactory agreement with the experimental results. A double layer flow model is proposed with an outer turbulent layer described by a diffusion model similar to that applied by TAYLOR and TICHACEK to turbulent flow in pipes, superimposed on an inner laminar layer. The thicknesses of the two layers and the equivalent longitudinal diffusivity of the turbulent layer have been calculated. Some calculations on the transverse mass transfer and the velocity profile in the turbulent layer will follow in a subsequent publication.

Résumé—On a étudié l'écoulement de couches d'eau à l'extérieur de tubes cylindriques, en appliquant la méthode de réponse harmonique. Les temps de séjours moyens correspondent avec des valeurs dérivées de la théorie d'écoulement laminaire. Les temps de séjour minimums concordent assez bien avec les vitesses de la surface d'eau mesurées par quelques auteurs.

Cependant, les fonctions de distribution sont complètement différentes de celles calculées pour l'écoulement laminaire. Cela est causé par la formation d'ondes à la surface de l'eau. L'écart disparut à l'addition de petites quantités de substances superficiellement actives.

Zusammenfassung—Die Strömung von Flüssigkeitsschichten an der Aussenseite von zylindrischen Rohren wurde mit Hilfe der Frequenzganganalyse untersucht. Die gemessenen Werte für die mittlere Verweilzeit stimmen gut überein mit denjenigen, die auf Grund der laminaren Strömungstheorie berechnet wurden. Die minimale Verweilzeiten entsprechen den von einigen Verfassern gemessenen Oberflächengeschwindigkeiten.

Die gemessenen Verweilzeitverteilungen aber sind ganz verschieden von den für Laminarströmung berechneten Verteilungen. Dies ist der Bildung von Oberflächenwellen zuzuschreiben. Diese Abweichung verschwand nach der Zugabe oberflächenaktiver Stoffe.

INTRODUCTION

FALLING liquid films are involved in a number of chemical engineering operations, and they have consequently been subjected to numerous investigations in the past. The mean film thickness has been measured using different methods. FRIEDMAN and MILLER [1] measured the liquid hold-up, and KIRKBRIDE [2] and BRAUER [3] used a micrometer to measure the film thickness. The method based on change in electric capacity was used by DUKLER and BERGELIN [4], and the method based on absorption of radioactive radiation was used by JACKSON [5]. The laminar theory of Nusselt was confirmed for Reynolds numbers up to about 1600.

However, the surface velocity was found to be considerably greater than the theoretical value which is 1.5 times the mean velocity. Experiments with illuminated particles on the surface carried out by FRIEDMAN and MILLER [1] and BRAUER [3], showed that the surface velocity was about 2.1 times the mean velocity in the region of Reynolds number from about 80 to 400. In this region BRAUER [3] also found a similar deviation from laminar theory in the wall shear stress which was about 40 per cent greater than predicted from the laminar theory.

The frequency spectra of the ripples on an air-water interface have also been measured by BRAUER [3]. The effect of these ripples on gas absorption has been studied by EMMERT and PIGFORD [6]. They showed that the ripples might be eliminated by the addition of surface active agents. Their absorption and desorption data then agreed with a theoretical equation describing unsteady state molecular diffusion in a laminar film with a parabolic velocity distribution. STIRBA and HURT [7] confirmed the results of EMMERT and PIGFORD [6] and studied also the mass transfer from a coated wall to a falling film. The results of EMMERT and PIGFORD [6] and STIRBA and HURT [7] showed that the mass transfer from the gas phase and from the solid phase to the liquid both were considerably increased by ripples on the gas-liquid interface. STIRBA and HURT [7] compared transfer of momentum, and heat and mass, and showed that the transfer of mass was much more sensitive to any degree of turbulence than the other two.

They concluded that as far as mass transfer was concerned, turbulence appeared to persist throughout the flowing layer when the surface rippled.

The numerous investigations carried out in the past have elucidated the different phenomena characterizing a falling liquid film, but have not made possible a quantitative description of the flow pattern. In an attempt to provide further quantitative information, it was decided to measure the distribution of residence times of a tracer injected into the flow system. An experimental technique capable of higher accuracy and better reproducibility than has been obtained so far in dynamic investigations of chemical engineering processes was clearly necessary.

The intention of this paper is to show how the distribution of residence times in a falling water film depends on characteristic parameters, such as the film length, the Reynolds number and the intensity of the ripples on the air-water interface. It will also be shown how far the flow models for laminar and turbulent flow are applicable to the experimental results.

The work is based on the theory of residence times developed particularly by DANCKWERTS [8], and on the works of TAYLOR [9] and TICHACEK [10]. TAYLOR [9] and TICHACEK [10] have analysed the dispersing of a tracer in turbulent flow in pipes. Their analysis leads to a diffusion model, where the tracer diffuses through a reference plane, which moves downstream with the mean velocity of the liquid. The apparent longitudinal diffusivity depends on the velocity profile and on the intensity of turbulence. This model has been verified by several investigators, on gas flow in pipes by KEYES [11] and TICHACEK [10], on liquid flow in pipes by TAYLOR [9], FOWLER and BROWN [12] and TICHACEK [10], on gas flow and liquid flow in packed columns and reactors by MCHENRY and WILHELM [13], DEISLER and WILHELM [14], DANCKWERTS [15] and KRAMERS and ALBERDA [16].

The similarity between diffusion model and the model with mixing stages in cascade has been shown by KRAMERS and ALBERDA [16] and RUTHERFORD and AMUNDSON [17]. In the present paper however, the inadequacy of these models at higher frequencies and phase-angles will be demonstrated. In this paper the measurements have been extended

to phase-angles up to about 1000° with pure water, and to about 3600° in the presence of surface active agents. This wide range of experimental results makes it possible to subject the various models to severe tests.

The distribution of residence times of a tracer in a continuous flow system can be measured by different methods. The impulse response method has been used by TAYLOR [9], the step response method by DANCKWERTS [15] and the frequency response method by KRAMERS and ALBERDA [16], MCHENRY and WILHELM [13], DEISLER and WILHELM [14] and KEYES [11]. The cross- and auto-correlation method has not yet been used, but this method should be capable of giving very valuable information about power- and amplitude-spectra of turbulence in flow systems. The frequency response method has been adopted for the present investigations since it is very difficult to create an ideal impulse with sufficient effect to give reliable output signals, and because the step response method give less information in the region where the impulse response is zero. Due to the statistical character of the ripple formation on the air-water interface, the distribution function will vary statistically with time. With the impulse and step response method it would thus be necessary to measure several responses at each experimental condition, and then calculate the mean distribution function. With the frequency response method it would be necessary to run each test frequency for a sufficient number of periods, and then calculate the mean amplitude ratio and phase angle at each frequency. This calculation can be done automatically in the course of the experiment, by means of a simple Fourier analyser designed by BALCHEN [18]. When the sinusoidal excitation lasts for a sufficient number of periods, the output of the analyser gives directly the statistical mean of the frequency response. This method has been adopted in the present investigation for frequencies above 0.5 rad/sec.

With the frequency response method the computation and interpretation of the results are simplified. Characteristic parameters such as mean residence time, minimum residence time and the variance in the residence times, can easily be found from the transfer function. Furthermore, empirical

transfer functions with basic elements of the form:

$$\frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (i)$$

$$\frac{1 + j\omega\tau_1}{(1 + j\omega\tau_2)(1 + j\omega\tau_3)} \quad (ii)$$

and

$$\exp(-j\omega\tau) \quad (iii)$$

can easily be constructed from the experimental points in a logarithmic amplitude ratio and phase angle vs. frequency plot.

The first of these elements is recognised as a single mixing stage, the second as two mixing stages in parallel and the third as a pure transportation lag.

To make the results more generally applicable, they have been plotted in terms of dimensionless quantities. As dimensionless frequency and time for all the experimental results presented in this paper are chosen $\Omega = \omega\tau_m^*$ and $\theta = \tau/\tau_m^*$ respectively, where τ_m^* is the mean residence time of the water, calculated from the laminar film theory:

$$\tau_m^* = \frac{L}{v_m} = L \left(\frac{48\rho}{\mu g_L} \right)^{1/3} (\text{Re})^{-2/3}$$

EXPERIMENTAL

A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Fig. 1. A precision ring orifice distributes the liquid as a uniform film on the outside of the vertical tube, similar to the system used by BRAUER [3]. The main liquid stream from the constant level tank B is mixed with the injected tracer in a small agitated chamber at the top of the tube. A sinusoidal air pressure is supplied to the tracer reservoir D, and the tracer is led to the chamber through a capillary, which ensures proportionality between flow and pressure. Two electrodes are mounted as near as possible to the orifice for measuring the conductivity and hence the concentration of tracer at the inlet. Since the pressure drop of the main liquid flow is in the ring orifice, the sum of the main flow and the injected flow is constant.

The liquid from the bottom of the tube is led into another mixing chamber E. The tracer concentration at the outlet is measured by means of two electrodes. The overflow serves to prevent air

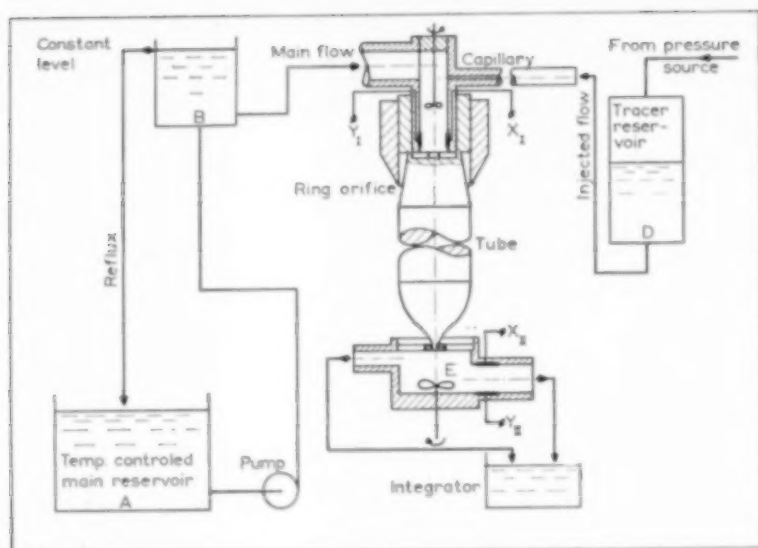


FIG. 1. Experimental set-up.

bubbles trapped at high Reynolds numbers from entering the space between the electrodes. The volumes of the two mixing chambers were kept as small as possible, about 0.25 cm^3 for the top chamber and about 0.5 cm^3 for the bottom one.

Potassium chloride was used as tracer, and the

main liquid was distilled water. The mean concentration of tracer in the film was about 10^{-3} mole/l. , and the concentration amplitudes about $\pm 10^{-4} \text{ mole/l.}$ With this arrangement it was possible to follow sinusoidal variations in concentration up to 10 period/sec, which in fact was the upper limit of the frequency generator.

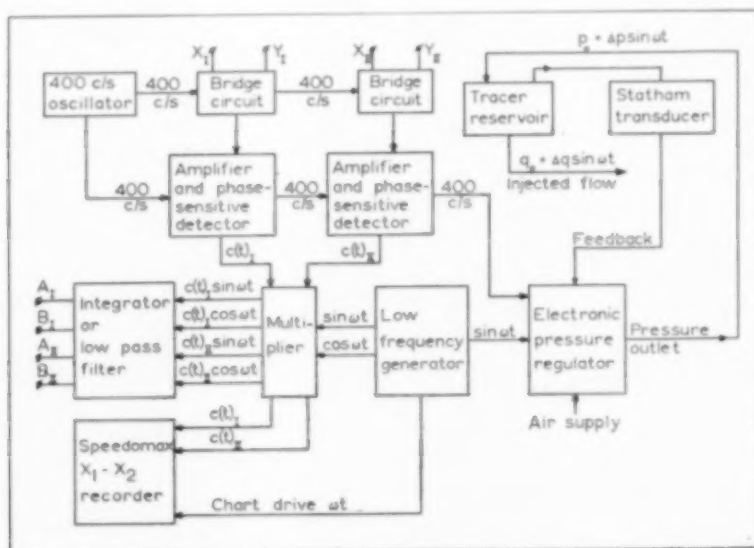


FIG. 2. Block-diagram for measuring equipment.

MEASURING EQUIPMENT

Fig. 2 shows a schematic block-diagram for the measuring equipment. The concentration measuring cells are the unknown impedances in Wheatstone bridge circuits, fed with 400 c/s a.c. at 1 V. The output of the bridge is amplified in a feedback amplifier with feedback gain adjustment, and detected by a phase-sensitive detector of the ring-demodulator type. The bridge is adjusted so that zero output of the phase-sensitive detector corresponds to mean concentration in the cell.

The signals from the two phase-sensitive detectors are recorded on a Speedomax two-channel recorder up to frequencies of about 0.5 rad/sec. At frequencies above 0.5 rad/sec the output from the measuring device in the outflowing liquid starts to attenuate rapidly with increasing frequency, and contains therefore an increasing amount of noise as compared with the desired signal. The response of the recorder is in any case inadequate at higher frequencies. The Fourier analyser mentioned, is therefore used at frequencies above 0.5 rad/sec. The output of the filter network in the analyser is measured by a Philips vacuum-tube voltmeter, with a range from 1 mV to 300 V. The number of cycles at each frequency is changed from about 500 (at 10 c/s) to about 10 (at 0.1 c/s). This arrangement makes it possible to detect desired signals in the concentration of the outflowing liquid attenuated to about 40–60 dB of the signals in the concentration of the inflowing liquid.

The frequency generator is a usual speed-controlled d.c. motor, which drives a synchro fed with 400 c/s, and when followed by a phase-sensitive detector it gives a sinusoidal voltage of the form $E \sin 2\pi nt$. The motor also drives the multiplier and the chart of the recorder, so that all sinusoids on the records get the same length (15 cm) independent of the test frequency. The sinusoidal voltage from the frequency generator is together with a constant voltage fed to an electronic pressure regulator as a desired pressure value. This gives a pressure signal in the tracer reservoir of the form $P_0 + p \sin 2\pi nt$. It is not very serious if there is any distortion on the pressure signal, while higher harmonics are eliminated in the Fourier analyser. Attenuations in the pressure signal are also compensated for, while the actual concentration in the inflowing liquid is measured.

FLOW MODELS

A. The statistical distribution function for the residence times

The definition of the distribution function or the frequency function for the residence times is given by DANCKWERTS [8]. If $n_d(t)$ tracer particles are injected per sec into the flow system, $\phi(\tau)$ of these particles have residence times between τ and $\tau + d\tau$, where $\phi(\tau)$ is the distribution function for the residence times of the tracer particles from entrance to exit of the flow system. The number of tracer

particles leaving the system at any time is then expressed as the definite integral

$$n_0(t) = \int_0^\infty \phi(\tau) n_d(t - \tau) d\tau \quad (1)$$

The Laplace transform of the frequency function with respect to the residence time expressed as

$$F(s) = \int_0^\infty \exp(-s\tau) \phi(\tau) d\tau \quad (2)$$

is introduced in this paper. It is then seen from equation (1) that the transfer function of tracer particles from entrance to exit of the flow system is equal to the Laplace transform of the frequency function for the residence times. The mean residence time for the tracer particles is then

$$\tau_m = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^t \tau \phi(\tau) d\tau \right\} = \lim_{s \rightarrow 0} \left\{ - \frac{dF(s)}{ds} \right\} \quad (3)$$

and the variance in the residence times is

$$\begin{aligned} \text{var } \tau &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^t (\tau - \tau_m)^2 \phi(\tau) d\tau \right\} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \frac{d^2 F(s)}{ds^2} \right\} - \tau_m^2 \end{aligned} \quad (4)$$

If $F(s)$ can be expressed in the form

$$F(s) = P(s) \exp(-as) \quad (5)$$

a is the minimum residence time.

B. Laminar flow with no molecular diffusion

The Nusselt equation for the velocity distribution in a laminar film is

$$v = v_0(1 - z^2) \quad (6)$$

where v_0 is the maximum velocity at the air-water interface. When this velocity is sufficiently small, the curvature of the tube and the interfacial shear between air and water can be neglected. The Reynolds number is defined as

$$\text{Re} = 4 \frac{v_m \delta \rho}{\mu} = 4 \frac{\Gamma \rho}{\mu} \quad (7)$$

and hence the mean velocity is:

$$v_m = \left[\frac{\mu g L}{48 \rho} \right]^{1/3} (\text{Re})^{2/3} \quad (8)$$

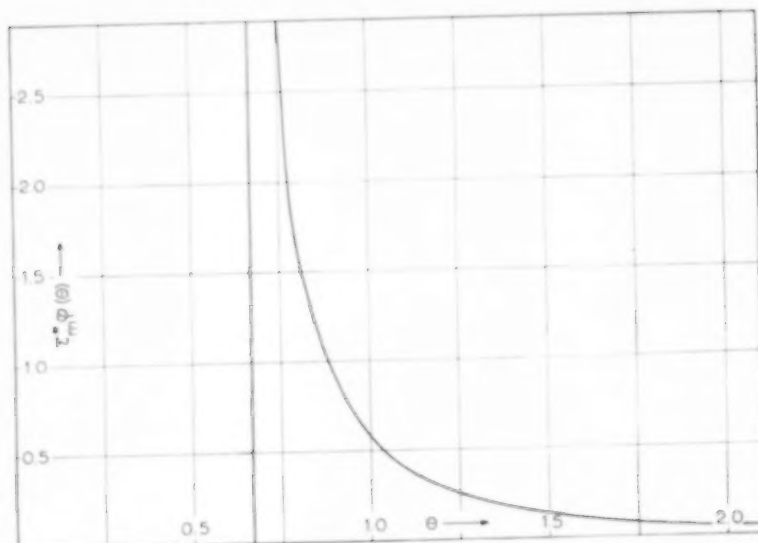


FIG. 3. Distribution function for laminar film with no diffusion.

The transfer function for this flow model is

$$F(s) = \frac{1}{3} \tau_0^2 \exp(-\tau_0 s) \int_0^\infty \frac{\exp(-\tau s)}{\tau^{1/2} (\tau + \tau_0)^{5/2}} d\tau \quad (9)$$

and hence the distribution function

$$\tau_m^* \phi(\theta) = \frac{1}{3} \frac{1}{\theta^{5/2} [\theta - (2/3)]^{1/2}} \quad (10)$$

where $\phi(\theta) = 0$ for $\theta < 2/3$. The distribution function is shown in Fig. 3. The mean residence time is: $\tau_m^* = L/v_m$ and the minimum residence time: $\tau_0 = \frac{2}{3} \tau_m^*$.

Separating the real and imaginary parts of the transfer function (9), the frequency response becomes

$$F(j\Omega) = \frac{1}{3} \frac{\exp[-j(2/3)\Omega]}{\Omega^{1/2}} \int_0^\infty \frac{\cos x dx - j \sin x dx}{x^{1/2} [(x/\Omega) + (2/3)]^{5/2}} \quad (11)$$

where $x = \Omega\theta$.

The asymptotes can be found by letting Ω approach zero and infinity respectively

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} |F(j\Omega)| = 1 \text{ and } \lim_{\Omega \rightarrow 0} \angle F(j\Omega) = 0 \quad (12)$$

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} |F(j\Omega)| = \frac{3}{4} \left[\frac{2\pi}{3} \right]^{1/2} \Omega^{-1/2} \text{ and}$$

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \angle F(j\Omega) = -\left(\frac{2}{3} \Omega + \frac{\pi}{4} \right) \quad (13)$$

The value of Ω at the break-point of the amplitude-ratio asymptotes is

$$\Omega_c = \frac{27}{32} \pi \quad (14)$$

The amplitude-ratio and the phase-angle have been calculated for some values of Ω , and the frequency response is shown in Fig. 4.

C. Rodlike flow with longitudinal diffusion superimposed

According to TAYLOR [9] and TICHACEK [10], the differential equation for the mass transport in the liquid film can be written

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial c}{\partial y} \right) = (v - v_m) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} \quad (15)$$

where x here means axial distance from a reference plane moving downstream with the mean velocity v_m . TAYLOR [9] and TICHACEK [10] made the assumption for fluid flow in pipes that $c(t, y, x)$ could be expressed as a Taylor series of the mean concentration $c_m = 1/A \int c dA$ with respect to x

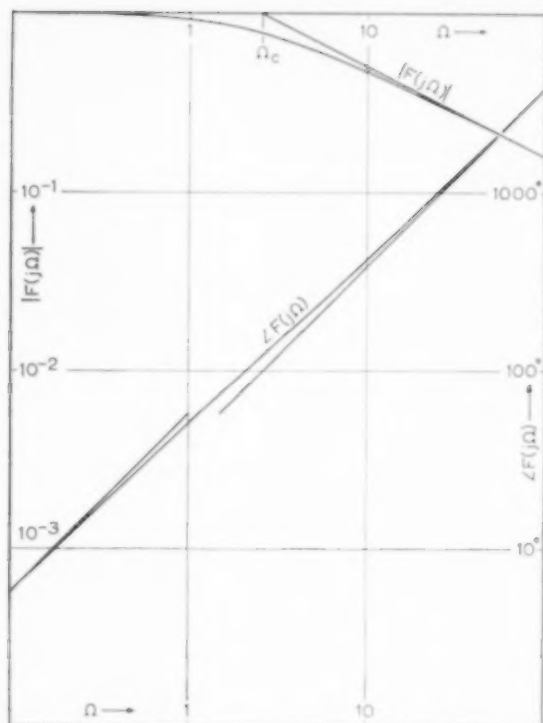


FIG. 4. Frequency response characteristic for laminar film with no diffusion.

$$c(t, y, x) = c_m(t, x) + f_1(y) \frac{\partial c_m}{\partial x} + f_2(y) \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + f_3(y) \frac{\partial^3 c_m}{\partial x^3} + \dots \quad (16)$$

which gives

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \frac{\partial c_m}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial f_2}{\partial y} \right) \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + \dots \\ = (v - v_m) \left[\frac{\partial c_m}{\partial x} + f_1(y) \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + \dots \right] + \frac{\partial c_m}{\partial t} + \\ + f_1(y) \frac{\partial^2 c_m}{\partial x \partial t} + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

The boundary conditions lead to

$$\frac{1}{\delta} \int_0^\delta f_n(y) dy = 0 \quad (18)$$

and

$$\frac{\partial f_n(y)}{\partial y} = 0 \text{ for } y = 0 \text{ and } y = \delta \quad (19)$$

Taking the first-order approximation of the Taylor series, the total mass flow through the reference plane follow the equation

$$E \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} = \frac{\partial c_m}{\partial t} \quad (20)$$

where

$$E = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta (v - v_m) dy \int_0^\alpha \frac{1}{\alpha} \int_0^\eta (v - v_m) d\eta d\xi \quad (21)$$

The transfer function for this flow model is

$$F(S) = \frac{1}{2} \left\{ \exp\left(\frac{1}{2k}\right) \exp\left[-\frac{1}{2k}(1 + 4kS)^{1/2}\right] \right\} \times [1 + (1 + 4kS)^{-1/2}] \quad (22)$$

 where $S = s\tau_m^*$ and $k = E\tau_m^*/L^2$.

The two limiting cases for equation (22) are

 (1) $k = 0$ (rodlike flow)

$$\lim_{k \rightarrow 0} F(S) = \exp(-S) \quad (23)$$

 (2) $v_m = 0$ (pure molecular diffusion)

$$\lim_{k \rightarrow \infty} F(S) = \frac{1}{2} \exp(-S^{1/2}), \quad S = sL^2/D \quad (24)$$

The distribution function for the residence times is the inverse Laplace transform of equation (22):

$$\tau_m^* \phi(\theta) = \frac{1}{4} (k\pi)^{-1/2} (\theta)^{-3/2} (1 + \theta) \exp\left[-\frac{(1 + \theta)^2}{4k\theta}\right] \quad (25)$$

 Fig. 5 shows this distribution function for some values of the parameter k .

The frequency response of equation (22) is

$$F(j\Omega) = \frac{1}{2} \frac{(1 + x) + jy}{x + jy} \exp\left[-\frac{1}{2k}(x - 1)\right] \times \exp\left(-\frac{jy}{2k}\right) \quad (26)$$

where

$$x = \left\{ \frac{1}{2} [(1 + 16k^2\Omega^2)^{1/2} + 1] \right\}^{1/2}$$

and

$$y = \left\{ \frac{1}{2} [(1 + 16k^2\Omega^2)^{1/2} - 1] \right\}^{1/2}$$

 The frequency response for some values of k is shown in Fig. 6.

The mean residence time of the tracer particles is from equations (3) and (22)

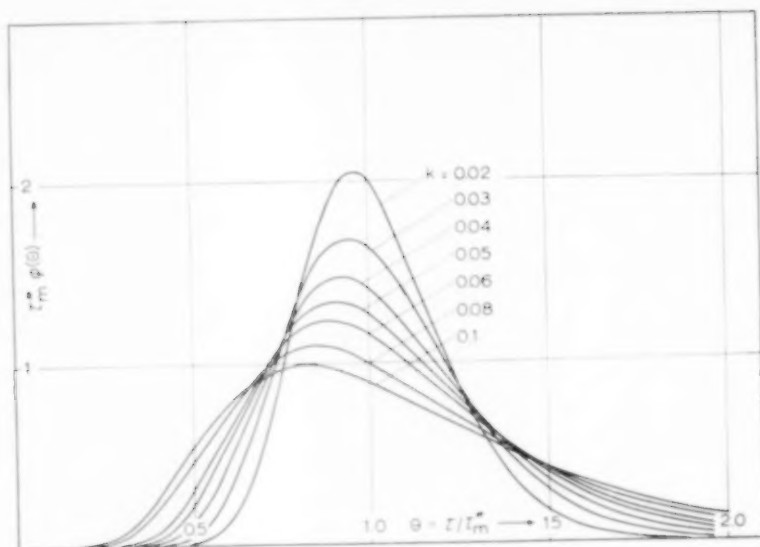


FIG. 5. Distribution function for rod-like flow with longitudinal diffusion superimposed.

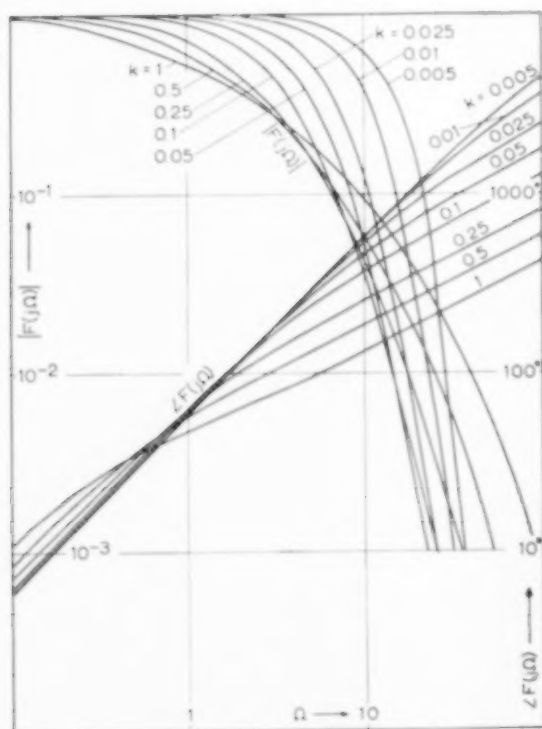


FIG. 6. Frequency response characteristic for rod-like flow with longitudinal diffusion superimposed.

$$\tau_m = \tau_m^*(1 + k) \quad (27)$$

The maximum on the distribution function occurs when:

$$\frac{(1 + \theta_0)^2(1 - \theta_0)}{2\theta_0(3 + \theta_0)} = k \quad (28)$$

where $\theta_0 = \tau_{\max}/\tau_m^*$ and τ_{\max} is the value of τ where the maximum occurs. The value of the maximum is:

$$\tau_{\max} \phi(\theta_0) = \frac{1}{4} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{3 + \theta_0}{1 - \theta_0} \right]^{1/2} \times \exp \left[- \frac{(3 + \theta_0)(1 - \theta_0)}{2(1 + \theta_0)^2} \right] \quad (29)$$

Equations (28) and (29) are plotted in Fig. 7, and can be solved graphically when τ_{\max} and $\tau_{\max} \phi(\theta_0)$ are known.

D. Mixing stages in cascade

The mean residence time is τ_m^* , and the mean residence time for one single mixing stage is τ_m^*/n when n stages are connected in cascade. The transfer function for this flow model is then:

$$F(S) = \left(1 + \frac{S}{n} \right)^{-n}, \quad S = s\tau_m^* \quad (30)$$

and the distribution function for the residence times is:

$$\tau_m^* \phi(\theta) = \frac{n^n}{(n-1)!} \theta^{n-1} \exp(-n\theta) \quad (31)$$

Fig. 8 shows the frequency response and Fig. 9 the distribution function for this flow model with n as a parameter.

The maximum of the distribution function occurs when:

$$\theta_0 = \frac{n-1}{n} \quad (32)$$

and the value of the maximum is:

$$\tau_{\max} \phi(\theta_0) = \frac{(n-1)^{n-1}}{(n-2)!} \exp(-n+1) \quad (33)$$

Some discrete values of $\tau_{\max} \phi(\theta_0)$ and θ_0 are shown in Fig. 7.

The similarity between model C and D at low

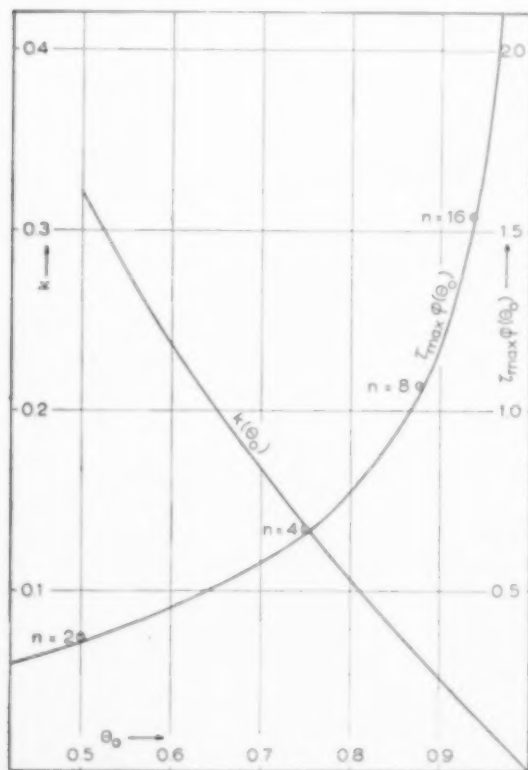


FIG. 7. k and τ_m^* as functions of τ_{\max} and $\tau_{\max} \phi(\theta_0)$.

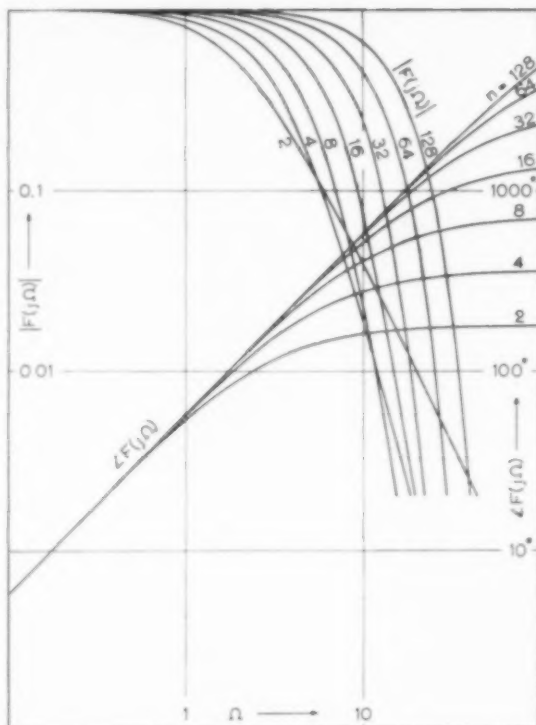


FIG. 8. Frequency response for n mixing stages in cascade.

values of k and high values of n respectively is obvious, since both models approach the same transfer function $F(S) = \exp(-S)$ when k approaches zero and n approaches infinity. It is also seen from Fig. 6 and Fig. 8 that for a fixed value of k and n respectively, the deviation between model C and D in the frequency domain is increasing with increasing frequency.

EXPERIMENTAL RESULTS

The effects of the two small mixing chambers at the entrance and exit of the liquid film have been compensated for by multiplying the experimental frequency responses by the two terms: $(1 + j\omega\tau_t)$ and $(1 + j\omega\tau_0)$ where τ_t and τ_0 are the time constants of top and bottom mixing chambers respectively.

A. Frequency response for a pure laminar film with no diffusion

When surface active agents are added to the water, the ripples on the air-water interface are

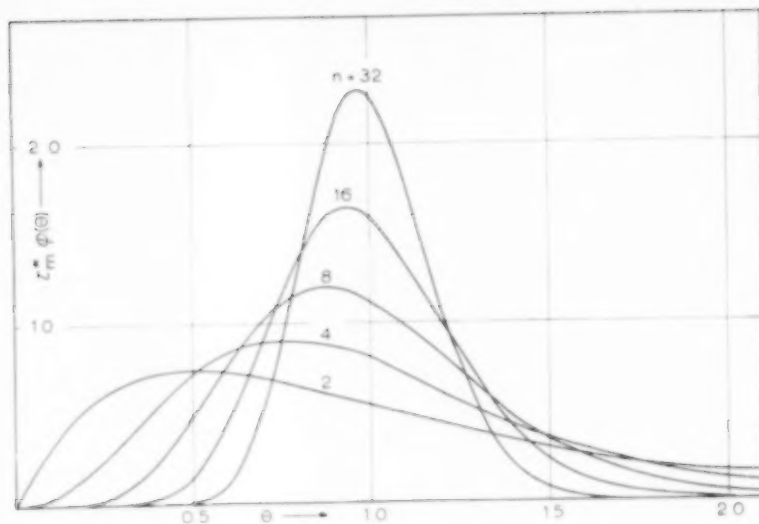
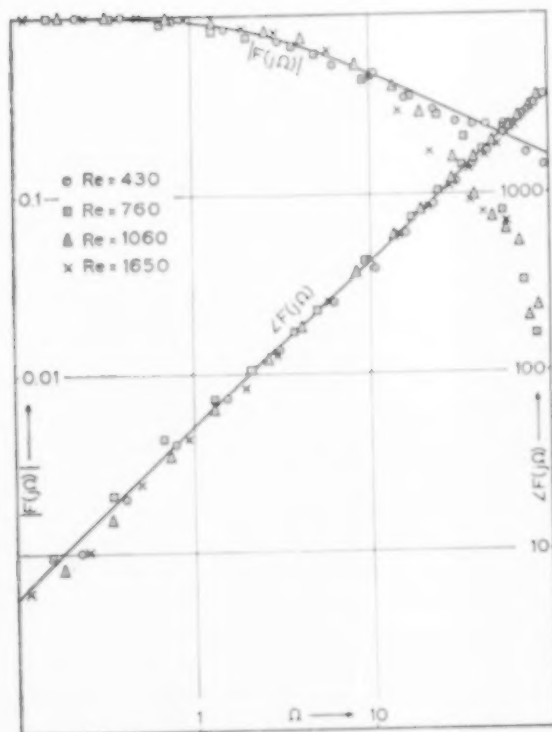
FIG. 9. Distribution function for n mixing stages in cascade.

FIG. 10. Frequency response with surface-active agent added.

considerably reduced, and the frequency response approaches closely to equation (11) evaluated under

case 2 B. Different surface active agents have been used such as: Capric acid, Calsolene oil HS, Aphrosol FC, Lubrol W, Perminal EML and Lissapol NX. The last five are manufactured at the I.C.I. Ltd. The most efficient was Lissapol NX added to give a concentration of 10^{-2} per cent by volume. Fig. 10 shows the frequency responses for four different Reynolds numbers at a film length of 940 mm, and with 10^{-2} volume per cent of Lissapol NX. The amplitude ratio starts to attenuate from the laminar characteristic at increasing frequency and at increasing Reynolds number, but even at $Re = 1650$ this attenuation does not correspond to more than a couple of mixing stages with a volume in the order of 3 per cent of the film volume.

B. Frequency response at different film lengths

In the case with no surface active agent present, the frequency response was measured at different lengths of the film but at the same Reynolds number. Fig. 11 shows that there is only a small scatter between the characteristics at three different film lengths, when the characteristics are plotted vs. the dimensionless frequency Ω . When the characteristics are plotted vs. the real frequency ω , it was found that the characteristic of one length ($L = 940$ mm) was approximately the same as two halves of the length ($L = 470$ mm) in cascade, as shown in Fig. 12.

C. Frequency response at different values of the Reynolds number

With a film length of 940 mm the frequency number response was measured at different values of the Reynolds number, and Fig. 13 shows the frequency response at four selected values of the Reynolds number. There is a small scatter in the experimental results from one Reynolds number to another, which will give a corresponding scatter in parameters evaluated from the empirical transfer function.

D. Parameters evaluated from the empirical transfer functions

The empirical transfer functions are constructed graphically from the experimental points, and the functions have the general form

$$F(S) = \frac{(1 + aS) \exp(-a_0 S)}{(1 + b_1 S)(1 + b_2 S)^q} \quad (34)$$

where $S = \tau_m^* \omega$.

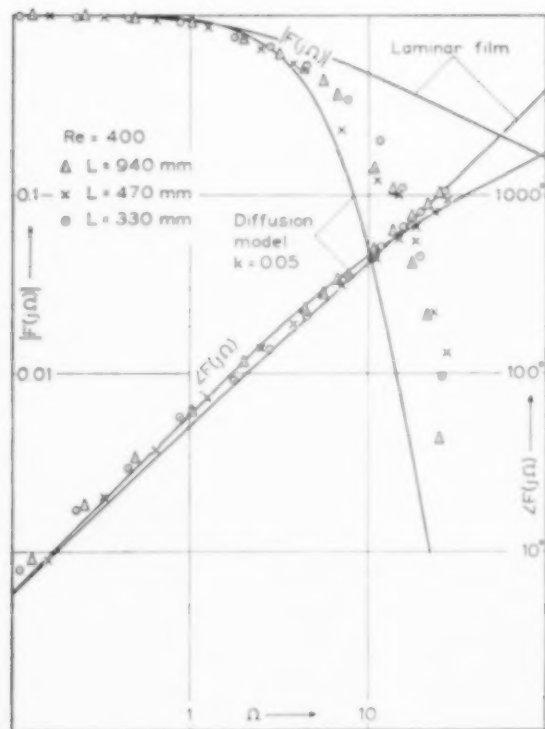


FIG. 11. Frequency response at different film lengths

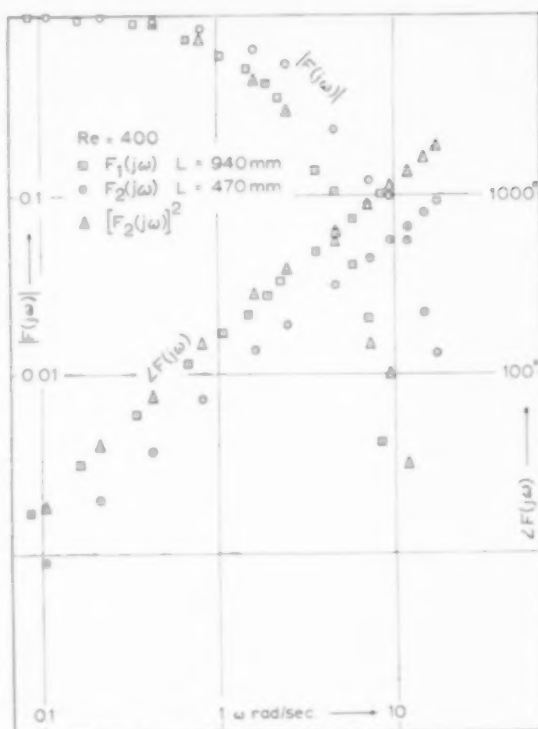


FIG. 12. Frequency response as function of the real frequency.

The mean residence time is then

$$\tau_m = (a_0 - a + b_1 + qb_2)\tau_m^* \quad (35)$$

Fig. 14 shows how this parameter changes with the Reynolds number. The experimental points scatter very little along a line lying about 5 per cent higher than the line calculated from the laminar film theory.

The variance in the residence times is from equations (4), (34) and (35)

$$\text{var } \tau = (\tau_m^*)^2 (b_1^2 - a^2 + qb_2^2) \quad (36)$$

$(\tau_m^*)^{-2} \text{var } \tau$ is plotted vs. the Reynolds number in Fig. 15.

The minimum residence time is

$$\tau_0 = a_0 \tau_m^* \quad (37)$$

and Fig. 16 shows that the experimental results of BRAUER [3] are confirmed up to $Re = 400$. Above this Reynolds number there is a certain deviation from Brauers results.

The inverse Laplace transforms of the empirical

transfer functions are of the general form:

$$\tau_m^* \phi(\theta) = \frac{1 - (a/b_1)}{b_1 [1 - (b_2/b_1)]^q} \exp\left[-\frac{\theta - a_0}{b_1}\right] \times \\ \times \left\{ 1 - \exp(-x) \left[\sum_{k=0}^{q-2} \frac{x^k}{k!} - \frac{\{(a/b_2) - 1\}}{1 - (a/b_1)} \frac{x^{q-1}}{(q-1)!} \right] \right\} \quad (38)$$

$$\text{where } x = \frac{b_1 - b_2}{b_1 b_2} (\theta - a_0)$$

and $\phi(\theta) = 0$ for $\theta < a_0$.

From equation (38) the maximum value of the distribution function and the value of τ where this maximum occurs can be calculated, and Fig. 17 shows how these two parameters change with the Reynolds number.

E. The applicability of the flow models

When surface active agents were present and thus the ripples on the air-water interface were practically eliminated, Fig. 10 showed that the experimental results almost verified the laminar flow model with parabolic velocity distribution. Figs. 11, 12 and 13 showed that the experimental results for pure water were closer to a diffusion model than to the laminar model, because the ripples on the air-water interface

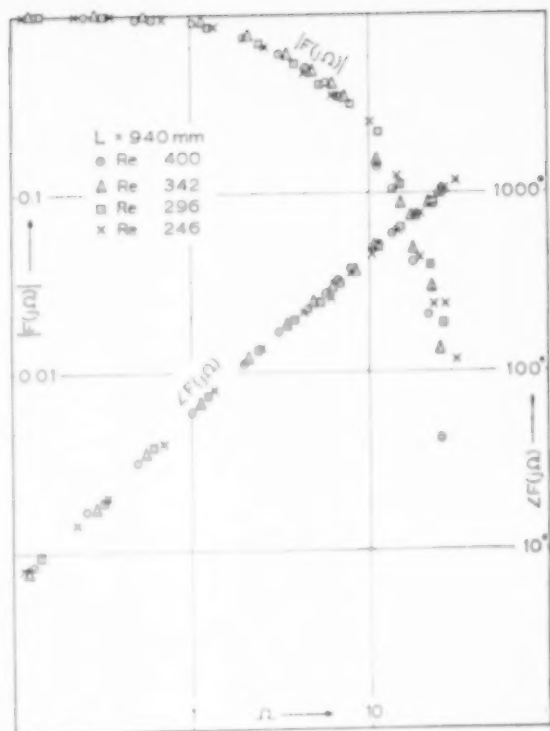


FIG. 13. Frequency response at different Reynolds numbers.

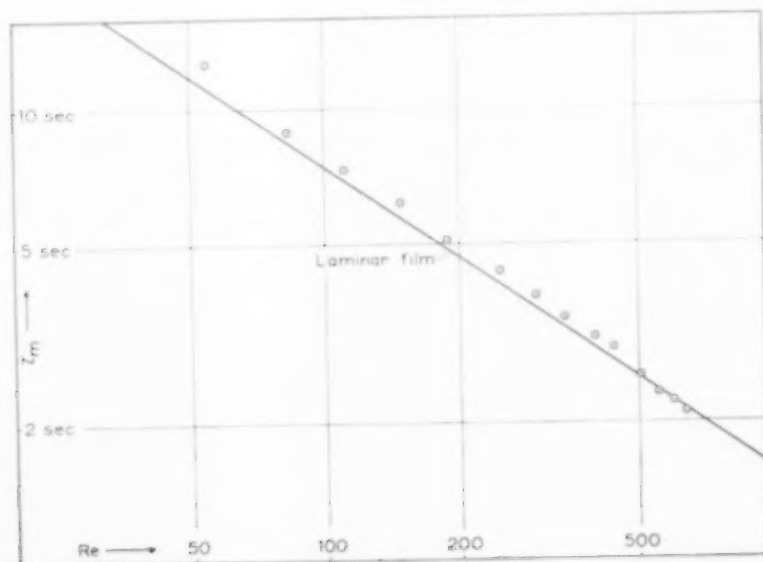


FIG. 14. Mean residence time as function of the Reynolds number.

then contributed considerably to the transversal mixing of the tracer. However, Fig. 17 showed that the maximum on the distribution function occurred earlier than a diffusion model would predict. The liquid film is in this case considered as consisting of two layers, one outer layer in which the transversal transport of matter is considerably greater than in the inner layer. The first part of the distribution function will then mainly be formed by the outer layer where the velocities are greater than in the inner layer, which will give a longer "tail" to the distribution function. The diffusion model is then applied to the outer layer in such a way that the maximum of the model and the experimental distribution function have the same value and occur at the same time.

If a fraction β of the injected particles follow the outer layer and $1 - \beta$ the inner layer, the distribution function will be

$$\phi(\tau) = \beta\phi_1(\tau) + (1 - \beta)\phi_2(\tau) \quad (39)$$

The inner layer is supposed to be laminar, and the mean velocity in this layer can be calculated from measurements of the shear stress at the wall

$$v_{m_i} = \frac{\delta\tau_w}{\mu} z_i (1 - \frac{1}{2}z_i^2) \quad (40)$$

where $z_i = \delta_i/\delta$ is the fraction of the inner layer

thickness to the total film thickness, and τ_w is the shear stress at the wall. When the mean velocity in the outer layer is v_{m_o} we obtain

$$v_m = z_i v_{m_i} + (1 - z_i) v_{m_o} \quad (41)$$

When the longitudinal diffusion effect is small, the fraction of injected particles following the outer layer will be approximately

$$\beta = (1 - z_i) \frac{v_{m_o}}{v_m} \quad (42)$$

The shear stress at the wall has been measured by BRAUER [3], and he found that in the region of the Reynolds number from 60 to 600, the ratio $\delta\tau_w/\mu v_m$ was approximately 1.4. Writing $v_{m_o}/v_m = \gamma$ equations (40) and (41) give

$$1.4 z_i^2 (1 - \frac{1}{2}z_i^2) + \gamma(1 - z_i) = 1 \quad (43)$$

At the maximum of the distribution function equation (39) can be approximated by

$$\phi_1(\tau)_{\max} = \frac{1}{\beta} \phi(\tau)_{\max} \quad (44)$$

when $v_{m_i} z_i$ is sufficiently small.

Equations (43) and (44) can together with Fig. 7 and experimental values of $\tau_{\max}\phi(\theta_0)$ and θ_0 , be solved graphically by iteration to give z_i and the equivalent longitudinal diffusivity E for the outer layer.

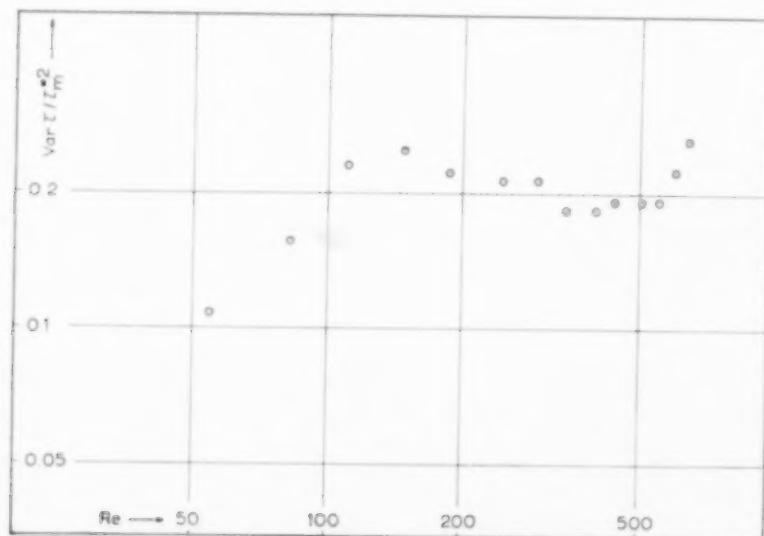


FIG. 15. Var τ as function of the Reynolds number.

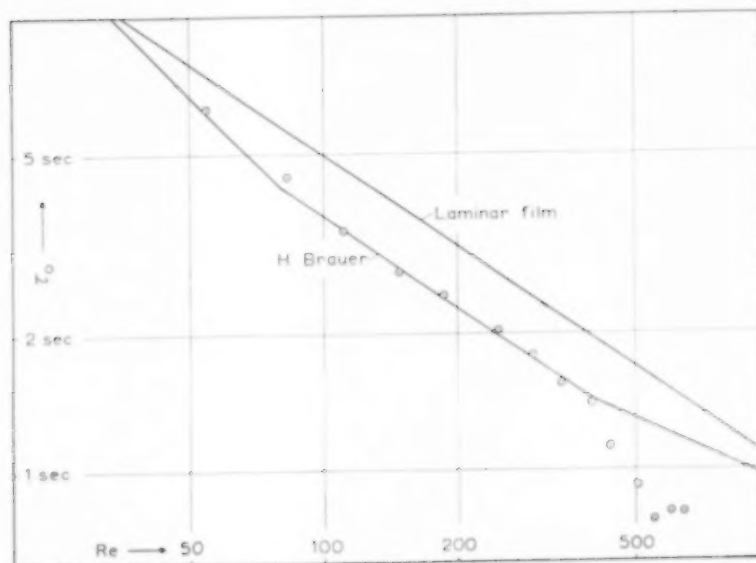
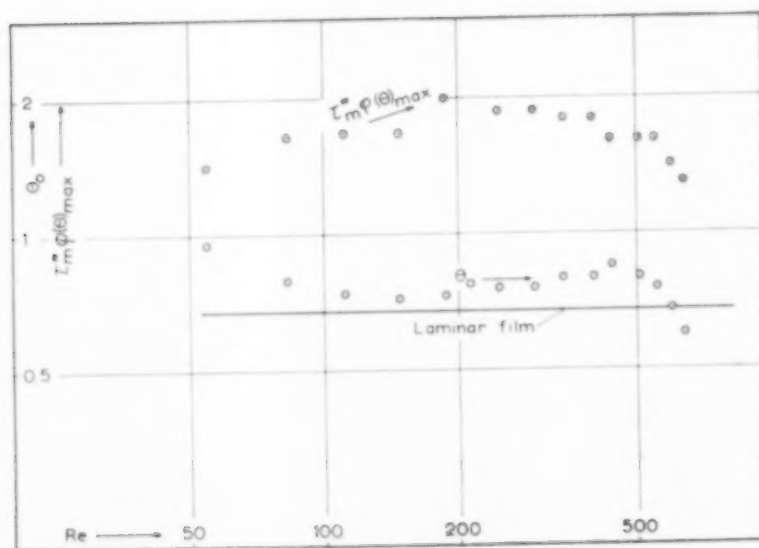


FIG. 16. Minimum residence time as function of the Reynolds number.

FIG. 17. θ_0 and $\tau_m^* \phi(\theta)_{max}$ as functions of the Reynolds number.

The distribution of residence times in a falling water film

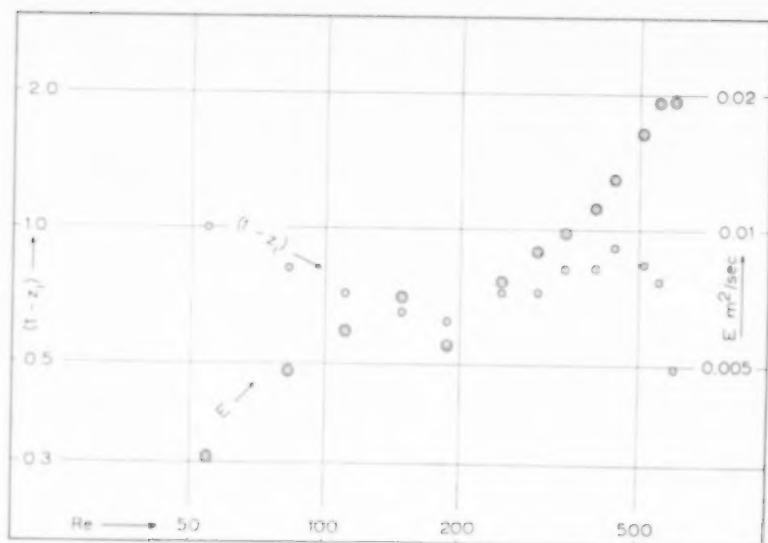


FIG. 18. E and z_i as functions of the Reynolds number.

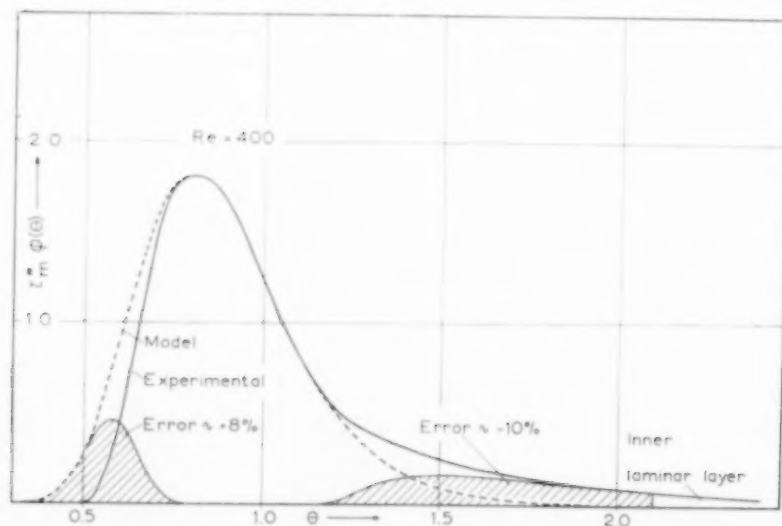


FIG. 19. Model and experimental distribution function.

Fig. 18 shows how these two parameters change with the Reynolds number when this double layer flow model is applied to the experimental results.

Fig. 19 shows the distribution function from the experimental results and the double layer flow

model for $Re = 400$. The deviation between the experimental curve and the model is shown to be in the front of the distribution function and in the region between the two fictive layers.

Acknowledgements—The author wishes to acknowledge the helpful assistance given by Professor S. G. TERJESEN at the Chemical Engineering Laboratory and J. G. BALCHEN at the Automatic Control Laboratory with the planning of this work. The author is indebted to the Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research for a grant which has made this work possible.

NOTATION

$n_i(t), n_o(t)$	= amount of tracer entering and leaving respectively	mole/sec
τ	= residence time	sec
$\phi(\tau)$	= distribution function for the residence times	sec ⁻¹
$F(s)$	= Laplace transform of distribution function	
v	= velocity	m/sec
v_0	= maximum velocity	m/sec
v_m	= mean velocity	m/sec
L	= film length	m
δ	= film thickness	m

y	= distance from tube wall	m
$z = 1 - y/\delta$	= dimensionless distance from gas-liquid interface	
$\tau_m^0 = L/v_m$	= mean residence time of the liquid	sec
τ_m	= mean residence time of the tracer	sec
$\theta = \tau/\tau_m^0$	= dimensionless residence time	
$\tau_0 = L/v_0$	= minimum residence time	sec
Γ	= volumetric flow per unit wetted periphery	m ² /sec
μ	= viscosity	kg/m sec
ρ	= density	kg/m ³
g_L	= local acceleration of gravity	m/sec ²
$Re = 4\Gamma\rho/\mu$	= Reynolds number	
ω	= frequency	rads/sec
$\Omega = \omega\tau_m^0$	= dimensionless frequency	
c	= concentration of tracer in liquid	mole/m ³
α	= coefficient of transversal mass transfer	m ² /sec
E	= apparent longitudinal diffusivity	m ² /sec
$k = E\tau_m^0/L^2$	= dimensionless diffusivity	
n	= number of mixing stages	

REFERENCES

- [1] FRIEDMAN S. J. and MILLER C. O. *Industr. Engng. Chem.* 1934 **26** 516.
- [2] KIRKBRIDE C. G. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1933-34 **30** 170.
- [3] BRAUER H. *Ver. deutsch. Ing.-Forsch.* 1956 **B22** 437.
- [4] DUKLER A. E. and BERGELIN O. P. *Chem. Engng. Progr.* 1952 **48** 557.
- [5] JACKSON M. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 231.
- [6] EMMERT E. E. and PIGFORD R. L. *Chem. Engng. Progr.* 1954 **50** 87.
- [7] STIRBA C. and HURT D. M. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 178.
- [8] DANCKWERTS P. V. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 2, 1.
- [9] TAYLOR G. I. *Proc. Phys. Soc. B* **68** 857.
- [10] TICHACEK L. J., BARKELEW C. H. and BARON T. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1957 439.
- [11] KEYES J. J. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 305.
- [12] FOWLER F. C. and BROWN G. G. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1943 491.
- [13] MCHENRY K. W. and WILHELM R. H. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1957 **3** 83.
- [14] DEISLER P. F. and WILHELM R. H. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1953 1219.
- [15] DANCKWERTS P. V. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **3** 26.
- [16] KRAMERS H. and ALBERDA G. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 173.
- [17] RUTHERFORD A. and AMUNDSON N. R. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1957 **3** 280.
- [18] BALCHEN J. G. A simple instrument for frequency response tests of control systems. To be published in *Regelungs-technik*.
- [19] NUSSELT W. Z. *Ver. deutsch. Ing.* 1916 **60** 541.
- [20] SEXAUER TH. *Forsch. Ing. Wes.* 1939 **10** 286.
- [21] BAYS G. S. and McADAMS W. H. *Industr. Engng. Chem.* 1957 **29** 1240.
- [22] CARPENTER F. G. and COLBURN A. P. *Proceedings of the General Discussion on Heat Transfer - I. Mechanical Engineering.* 1951 **73** 602.
- [23] DUKLER A. E. *Chem. Engng. Progr.* 1959 **55** 62.
- [24] ZWIETERING TH. *Chem. Engng. Sci.* 1959 **11** 1.

DISCUSSION

Dr. ZWIETERING: In Fig. 15 you give the variance of the residence times as a function of Re .

For pure laminar flow, however, the variance is infinite, the defining integral is not convergent.

To find the experimental values it is necessary to differentiate the function $F(s)$ (the Laplace transform of the distribution function) twice, at the point $S = 0$.

Now it is well-known that it is very dangerous to differentiate an experimental curve twice.

Do you think nevertheless that these empirical values of the variance have a real significance?

Mr. ASBJØRNSEN: I would like to emphasize that the variance is a statistical quantity which gives the mean square deviation from the statistical mean value. The variance therefore has a meaning only when the distribution function is of a statistical nature. In the case of pure laminar flow with no molecular diffusion, the concept of variance does not apply.

There is actually no question of differentiating an experimental curve twice at the origin of s . The problem is, however, to construct a transfer function from *all* experimental points in the frequency domain to give a sufficiently accurate analytical representation of the unknown residence time distribution in the time domain.* The calculation of the variance is then an integration in the time domain. That I do this integration by an identical mathematical operation in the s -domain is just a matter of convenience and does not affect the results.

Professor Ir. KRAMERS: I should like to make a comment on your theoretical model C. *Firstly*, in my opinion the title of this phenomenon is somewhat misleading, because in

this case of "Taylor diffusion" the "longitudinal diffusivity" decreases as the transverse diffusion or mixing is increased.

Secondly, I find it rather surprising that from your measurements you cannot conclude to a certain amount of "Taylor diffusion" (an amount insufficient to lead to the extreme case of plug flow with superimposed longitudinal diffusion). If one calculates the dimensionless number $D\tau/\delta^2$ for the truly laminar films, one finds with $D = 10^{-9}$ m²/sec $\tau = 10$ sec and $\delta = 10^{-4}$ m a value of 1, which would mean that the transverse molecular diffusion must have had a reasonable chance to be effective.

Mr. ASBJØRNSEN: I. I agree with Prof. Kramers that the title of model C is somewhat unsatisfactory, as perhaps the reader in the first place might be misled to think of molecular diffusion. The meaning is, however, that the tracer follows a rod-like velocity distribution and superimposed on this movement the tracer disperses in the flow direction according to a mechanism similar to the diffusion law. If the reader examines equation (21) more closely, he will find that what you mentioned about longitudinal and transversal "diffusivities" is in fact embodied in this equation. As α governing the transversal mass transfer occurs in the numerator, the apparent longitudinal diffusivity will decrease when the transversal mass transfer increases.

2. The figures you refer to apply to a Reynolds number of about 50. If you examine Fig. 18 more closely, you will find my conclusion for this Reynolds number actually is a "Taylor diffusion" mechanism. The quantity $1 - z_1$ is here equal to one. This means that the model really is a single-layer model with a rod-like flow with an apparent longitudinal diffusion superimposed. The significance of the double-layer flow model appears first for higher values of the Reynolds number.

* J. G. BALCHEN and A. G. BERRE, *Acta Polytechnica Scandinavica*, MA 4, 262/1959.

VOL.
14
1961

SESSION H
MATHEMATICAL TECHNIQUES AND MODELS

Chairman : Prof. Dr. P. V. DANCKWERTS

Secretary : Ir. Th. W. WILLEMSE

VOL.
14
1961

H1. Systematische Ausbeuteberechnung für isotherme Reaktoren im Falle zusammengesetzter Reaktionen

W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER

CIBA Aktiengesellschaft Basel, Schweiz.

Zusammenfassung—Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die wichtigsten Aspekte isothermer Reaktorsysteme im stationären Zustand unter einheitlichen Gesichtspunkten zu behandeln.

Ausgehend von der stöchiometrischen Struktur zusammengesetzter Reaktionen werden differentielle und integrale Ausbeuten für das ideale Strömungsrohr, den idealen Rührkessel und die Rührkesselskaskade angegeben. Unter Benutzung der Ausbeutebeziehungen wird die Verbesserung der Selektivität eines chemischen Prozesses durch geeignete Reaktorwahl diskutiert. Das in diesem Zusammenhang zentrale Problem der Optimalisierung einer N -stufigen Kaskade bezüglich der Verweilzeitverteilung wird unter Zuhilfenahme der Theorie der dynamischen Programmierung behandelt. Hierbei erscheinen Rührkessel und Strömungsrohr als Grenzfälle. Die Gedankengänge werden an Hand von Beispielen illustriert.

Abstract—This paper constitutes an attempt to treat the most important aspects of isothermal reactor systems in the steady state from a unified point of view.

Starting from the stoichiometric structure of complex reactions, differential and integral yields for the ideal tubular reactor, the ideal continuous stirred tank reactor and the C.S.T.R. chain are given. Using the yield relationships, the improvement of the selectivity of a chemical process by suitable choice of reactor is discussed. The main problem in this respect, namely the optimization of an N -stage C.S.T.R. chain with regard to the distribution of residence times is dealt with by using the theory of dynamic programming. The stirred tank reactor and the tubular reactor appear as limiting cases. These considerations are illustrated by means of examples.

Résumé—Cet exposé est un essai de traiter les aspects les plus importants des systèmes de réacteurs isothermes à l'état stationnaire sous des points de vue unitaires.

A partir de la structure stoechiométrique des réactions complexes on donne des équations pour les rendements différentiels et intégrals dans les cas du réacteur tubulaire idéal, du réacteur à agitateur idéal et du réacteur à cascades. On discute l'amélioration de la sélectivité d'un processus chimique par le choix judicieux du type de réacteur en utilisant les équations pour les rendements. Le problème capital, à savoir l'optimalisation de la distribution des temps de passage dans un réacteur à N étages est traité au moyen des méthodes de la théorie des programmes dynamiques; le simple réacteur à agitateur et le réacteur tubulaire étant considérés comme cas spéciaux. Les développements théoriques sont illustrés par des exemples.

GRUNDBEGRIFFE

1.1 Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie

JEDE chemische Reaktion, für welche eine vollständige, stöchiometrische Gleichung angegeben werden kann, lässt sich beschreiben durch die Beziehung:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0.$$

Darin steht ν_i für den stöchiometrischen Koeffizienten des Reaktionsteilnehmers A_i . Er ist für entstehende Stoffe positiv, für verschwindende

Stoffe negativ zu zählen. Wenn ein System von mehreren Reaktionen, also eine sogenannte "komplexe" oder "zusammengesetzte" Reaktion vorliegt, so erfüllen die stöchiometrischen Beziehungen die allgemeine Gleichung

$$\sum_i \nu_{ip} A_i = 0 \quad p = 1, 2, \dots, m.$$

p numeriert die im System vorkommenden Einzelreaktionen. Dieses Gleichungssystem lautet in der Matrixschreibweise

$$\tilde{\nu}(A) = (0).$$

r wird im folgenden als "stöchiometrische Matrix" bezeichnet und ist vom Typus $(u \times m)$, wenn in m verschiedenen Reaktionen u verschiedene Stoffe miteinander reagieren. (A) ist der u -zeilige Kolonnenvektor dieser Reaktionsteilnehmer.

1.2 Reaktionsablauf

Die einer bestimmten Reaktion zuzuordnende Reaktionslaufzahl ξ ist definiert durch die Beziehung

$$dn_i = v_i d\xi \quad n_i: \text{Molzahl des Stoffes } A_i.$$

Laufen gleichzeitig mehrere Reaktionen ab, so lautet die erweiterte Formulierung

$$dn_i = \sum_p dn_{ip} = \sum_p v_{ip} d\xi_p \quad \text{oder}$$

$$dn_i = (\tilde{v})_i (d\xi) \quad \text{bzw.} \quad (dn) = v (d\xi).$$

$(\tilde{v})_i$ ist der zum Stoff A_i gehörige i -te Zeilenvektor der stöchiometrischen Matrix.

Definieren wir nun die Reaktionsgeschwindigkeit r durch den Ausdruck

$$r_p = \frac{1}{V} \frac{d\xi_p}{dt} \quad \text{bzw.} \quad (r) = \frac{1}{V} \left(\frac{d\xi}{dt} \right),$$

worin V das Volumen bedeutet, in welchem sich die Reaktion abspielt und in welchem ξ an jeder Stelle denselben Wert hat, so gelangen wir zur Gleichung

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = (\tilde{v})_i (r) \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{V} \left(\frac{dn}{dt} \right) = v (r),$$

welche den zeitlichen Reaktionsablauf beschreibt.

Handelt es sich um ein System von raumbeständigen Reaktionen, so lautet unter Einführung der Konzentrationen (mit $V = \text{konstant}$ und $n_i = c_i V$) die umgeformte Beziehung.

$$\frac{dc_i}{dt} = (\tilde{v})_i (r) \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{dc}{dt} \right) = v (r).$$

1.3 Geschwindigkeitsgesetze

Die Geschwindigkeitsgesetze chemischer Reaktionen sind im allgemeinen funktionale Zusammenhänge der Form

$$(r) = (g(\xi)) = (f(c)),$$

indem meistens gilt

$$r_p = k_p \prod_i c_i^{q_{ip}}.$$

Aus der Kenntnis dieser Beziehungen wird man zum folgenden System von m bzw. u Differentialgleichungen geführt:

$$\left(\frac{d\xi}{dt} \right) = V(g(\xi)) \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{dc}{dt} \right) = v(f(c))$$

für raumbeständige Reaktionen.

AUSBEUTEGLEICHUNGEN UND STOFFBILANZEN

2.1 Die differentielle Ausbeute

Der Begriff der differentiellen Ausbeute wurde als "instantaneous yield" erstmals von DENBIGH [4] eingeführt und bedeutet dort die momentane Ausbeute an einem bestimmten Reaktionsprodukt, das durch Umsatz eines Ausgangsproduktes in der infinitesimalen Zeitspanne dt erhalten wird. Das negative Verhältnis der Molzahländerungen zweier Stoffe A_i und A_k in einem reagierenden System gibt ein Mass für die Verteilung der beiden Stoffe im Verlaufe der Reaktion und kann somit direkt als differentielle Ausbeute ϕ_{ik} definiert werden:

$$\phi_{ik} = - \frac{dn_i}{dn_k} = - \frac{(\tilde{v})_i (d\xi)}{(\tilde{v})_k (d\xi)} = - \frac{(\tilde{v})_i (r)}{(\tilde{v})_k (r)}.$$

Die Gesamtheit dieser Beziehungen lässt sich auch durch das folgende, etwa "System der Differentialgleichungen der Stoffverteilung" genannte u -gliedrige Gleichungssystem ausdrücken:

$$\frac{dn_i}{(\tilde{v})_i (r)} = \frac{dn_k}{(\tilde{v})_k (r)} = \dots \dots$$

Bei konstantem Reaktionsvolumen geht dieses über in:

$$dc_1 : dc_2 : \dots : dc_u = (\tilde{v})_1 (r) : (\tilde{v})_2 (r) : \dots : (\tilde{v})_u (r),$$

worin (r) in der Form $(r) = (f(c))$ einzusetzen ist. (Vgl. hierzu BILOUS und PIET [2]).

Diese Gleichungen bestimmen im u -dimensionalen c -Raum ein Richtungsfeld, welches die Reaktionspfade unter den vorgegebenen Bedingungen festlegt. Die Tangentialkomponenten dieser Reaktionspfade verhalten sich zueinander wie die entsprechenden negativen, differentiellen Ausbeuten ϕ_{ik} .

Für den ξ -Raum lassen sich die Differentialgleichungen der Reaktionspfade direkt aus der Definition für r anschreiben:

$$\frac{d\xi_1}{r_1} = \frac{d\xi_2}{r_2} = \dots = \frac{d\xi_m}{r_m}$$

oder $d\xi_1 : d\xi_2 : \dots : d\xi_m = r_1 : r_2 : \dots : r_m$.

2.2 Die integralen Ausbeuten

Wir können in Übereinstimmung mit DENBIGH [4] zwei verschiedene, integrale Ausbeuten einführen:

$$\Phi_{ik} = - \frac{\Delta n_i}{\Delta n_k} = - \frac{n_i - n_{i0}}{n_k - n_{k0}} = - \frac{c_i - c_{i0}}{c_k - c_{k0}} \quad \text{falls } V = \text{konstant.}$$

Φ_{ik} ist die Ausbeute an Stoff A_i bezogen auf den Umsatz an Stoff A_k .

Demgegenüber ist:

$$\Phi_{ik}^* = \frac{\Delta n_i}{n_{k0}} \text{ bzw. } = \frac{c_i - c_{i0}}{c_{k0}} \quad \text{für } V = \text{konst.}$$

die Ausbeute an Stoff A_i bezogen auf den Durchsatz an Stoff A_k . Der Zusammenhang mit der differentiellen Ausbeute ϕ_{ik} ergibt sich für die absatzweise Reaktion und für das Strömungsrohr zu

$$\Phi_{ik} = \frac{-1}{n_{k0} - n_k} \int_{n_{k0}}^{n_k} \phi_{ik} dn_k \text{ bzw. } \Phi_{ik} = \frac{-1}{c_{k0} - c_k} \int_{c_{k0}}^{c_k} \phi_{ik} dc_k \quad \text{für } V = \text{konst.}$$

$$\Phi_{ik}^* = \frac{-1}{n_{k0}} \int_{n_{k0}}^{n_k} \phi_{ik} dn_k \text{ bzw. } \Phi_{ik}^* = \frac{-1}{c_{k0}} \int_{c_{k0}}^{c_k} \phi_{ik} dc_k \quad \text{für } V = \text{konst.}$$

Die Integration ist über den entsprechenden Reaktionspfad auszuführen.

Für den idealen Rührkessel erhalten wir:

$\Phi_{ik} = \phi_{ik}$ und

$$\Phi_{ik}^* = \phi_{ik} \left(1 - \frac{n_k}{n_{k0}} \right) \text{ bzw. } \Phi_{ik}^* = \phi_{ik} \left(1 - \frac{c_k}{c_{k0}} \right) \quad \text{für } V = \text{konst.}$$

Die Rührkesselskaskade wird im Abschnitt 3 behandelt.

2.3 Stoffbilanzen

Stellt man die Massenbilanz für den Stoff A_i in einem vorgegebenen Reaktionsvolumen V auf, so erhält man:

$$\int \int \int \frac{\partial c_i}{\partial t} dV = - \int \int c_i(\tilde{w}) (df) + \int \int \int (\tilde{v})_i(r) dV.$$

$(\tilde{v})_i(r)$ ist die Quelleneigenschaft infolge chemischer Reaktionen.

2.31 *Absatzweise Reaktion im isothermen, homogenen Reaktor.* Da in diesem Falle die Systemgrenze nicht massendurchlässig ist, folgt mit der Bedingung der Homogenität:

$$\frac{dc_i}{dt} = (\tilde{v})_i(r) \text{ bzw. } \left(\frac{dc}{dt} \right) = v(r).$$

2.32 *Kontinuierliche Reaktion im isothermen Reaktor.* Unter Voraussetzung des stationären Zustandes wird

$$\int \int \int c_i(\tilde{w}) (df) = \int \int \int (\tilde{v})_i(r) dV,$$

was beim idealen Rührkessel für raumbeständige Reaktionen zu

$$v(c_{i,\text{aus}} - c_{i,\text{ein}}) = (\tilde{v})_i(r) V,$$

bzw. $(c) - (c)_0 = \tau v(r)$; $\tau = \frac{V}{v}$, mittlere Verweilzeit

führt. Beim idealen Strömungsrohr erhält man unter Benützung des Gauss'schen Satzes ebenfalls für raumbeständige Reaktionen die Differentialgleichung

$$w_x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = v(r),$$

die wiederum unter Einführung der Verweilzeit $\tau = x/w_x$

$$\left(\frac{dc}{d\tau} \right) = v(r)$$

ergibt und bekanntlich der Gleichung für absatzweise Reaktion analog ist.

2.4 Beispiel

Zur Illustration der bisher dargelegten Gedankengänge sei hier ein Beispiel aus Unter-

suchungen in unseren Laboratorien angeführt. Es ist bekannt, dass mit Vanadiumpentoxid enthaltenden Katalysatoren Naphthalin mit Luft partiell zu Phthalsäureanhydrid oxydiert werden kann, wobei wechselnde Mengen Naphthochinon entstehen können. Ohne hier im Detail auf die Reaktionsmechanismen dieser Vorgänge einzutreten, ist doch verständlich, dass bei vorerst theoretischer Untersuchung der möglichen Reaktionsschemata sich folgende Hypothesen aufstellen lassen:

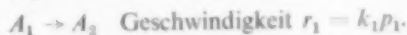


Dabei sind die Folgeprodukte der weiteren Oxydation (Maleinsäureanhydrid, CO_2 und H_2O) vernachlässigt, was für die bei uns innegehaltenen Bedingungen zulässig war.

Unsere Berechnungen für verschiedene Reaktionskombinationen mit verschiedener oder gleicher Reaktionsordnung nach den Schemata (I) bis (III) haben ergeben, dass die von uns gefundenen experimentellen Werte am besten durch Schema (III) wiedergegeben werden, wenn alle drei beteiligten Reaktionen als von erster Ordnung angenommen werden. Mit Rücksicht auf die Beschränktheit des uns hier zur Verfügung stehenden Raumes können nicht alle von uns gerechneten Kombinationen angeführt werden. Es sei lediglich an Hand des Schemas (III) erläutert, wie die dargelegten Begriffe angewendet worden sind. Eine detailliertere Diskussion aller Fälle wird Gegenstand einer besonderen Publikation bilden.

Das Schema (III) kann als Zusammenfassung folgender Teilreaktionen aufgefasst werden:

(i) *Reaktion*: A_1 wird am Katalysator adsorbiert, zu A_2 oxydiert und wieder desorbiert.



(ii) *Reaktion*: A_2 wird an einer anderen Stelle im Katalysator wieder adsorbiert, zu A_3 weiteroxydiert

und desorbiert.



(iii) *Reaktion*: A_1 wird am Katalysator adsorbiert und an derselben Stelle ohne dazwischenliegende Desorption bis zur Stufe A_3 oxydiert und erst dann desorbiert.



Die Formulierung der stöchiometrischen Matrix ergibt,

$$\nu = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix},$$

und der Reaktionsgeschwindigkeitsvektor lautet

$$(r) = \begin{bmatrix} k_1 p_1 \\ k_2 p_2 \\ k_3 p_1 \end{bmatrix}.$$

Die Experimente wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt, bei dem die Berechnungen für ein Strömungsrohr als zulässig angesehen werden können. In diesem Falle identifiziert man die Reaktionszeit t direkt mit der Verweilzeit τ . Das System der zu lösenden kinetischen Differentialgleichungen im p -Raum mit den Anfangsbedingungen

$$(p)_0 = \begin{bmatrix} p_{10} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

lautet also:

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right) = \nu(r) = L(p),$$

$$\text{mit } L = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_3) & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ k_3 & k_2 & 0 \end{bmatrix}.$$

Man macht nun den Lösungsansatz:

$$(p) = e^{\tau L} \cdot (p)_0.$$

Die Auswertung mit Hilfe des Theorems von Sylvester ergibt:

$$(p) = p_{10} \begin{bmatrix} e^{-(k_1+k_3)\tau} \\ \frac{k_1}{k_1-k_2+k_3} [e^{-k_2\tau} - e^{-(k_1+k_3)\tau}] \\ 1 - e^{-(k_1+k_3)\tau} - \frac{k_1}{k_1-k_2+k_3} [e^{-k_2\tau} - e^{-(k_1+k_3)\tau}] \end{bmatrix}.$$

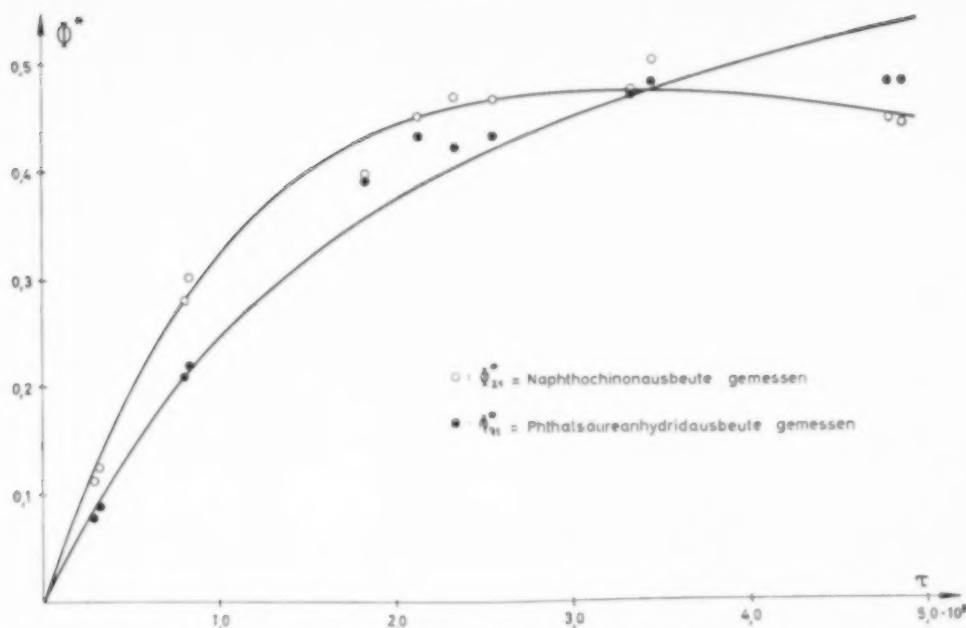


Abb. 1. Zusammenhang zwischen integraler Ausbeute und Verweilzeit bei der Oxydation von Naphthalin an einem V_2O_5 -Katalysator.

Die zweite Gleichung wurde nun als Regressionsmodell für den Zusammenhang $\Phi_{21}^* = \Phi_{21}^*(\tau)$ verwendet. Für 12 experimentelle Werte von p_2 , p_{10} wurden dann die besten k -Werte gesucht, für welche in dem untersuchten Gebiet die Summe der Abweichungsquadrate der experimentellen Werte von der berechneten Kurve ein Minimum wurde. Dieses nicht lineare Regressionsproblem wurde mit Hilfe eines elektronischen Rechenautomaten (IBM 650) gelöst und wir erhielten die folgenden Werte:

$$k_1 = 4,97 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1};$$

$$k_2 = 0,69 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1};$$

$$k_3 = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der gerechneten Kurve ist in Fig. 1 ersichtlich.

Wünscht man ein Selektivitätsdiagramm in der Form, wie solche von WATERMAN und WEBER [8] eingeführt und bei VAN KREVELEN [6] diskutiert wurden, so hat man in den obigen Gleichungen τ zu eliminieren und p_1 mit p_2 bzw. p_3 in Beziehung zu bringen. Man kann aber auch direkt von den

differentiellen Ausbeuten ausgehen und diese für den Fall des Strömungsrohres integrieren.

Es ist augenscheinlich, dass

$$\frac{p_2}{p_{10}} = \Phi_{21}^* \text{ und } \frac{p_1 - p_{10}}{p_{10}} = \Phi_{11}^* \text{ also } \frac{p_1}{p_{10}} = 1 + \Phi_{11}^*.$$

Wir erhalten

$$\phi_{21} = -\frac{dp_2}{dp_1} = -\frac{(\tilde{v})_2(r)}{(\tilde{v})_1(r)} = -\frac{(1-1 \quad 0)(r)}{(-1 \quad 0-1)(r)} = \frac{k_1 p_1 - k_2 p_2}{p_1(k_1 + k_3)}.$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt:

$$\ln p_1 + \frac{k_1 + k_3}{k_1 - k_2 + k_3} \ln \left[(k_1 - k_2 + k_3) \frac{p_2}{p_1} + k_1 \right] = \ln p_{10} + \frac{k_1 + k_3}{k_1 - k_2 + k_3} \ln k_1.$$

Löst man diese Gleichung nach p_2 auf und setzt man die integralen Ausbeuten ein, so erhält man die Selektivitätsgleichung:

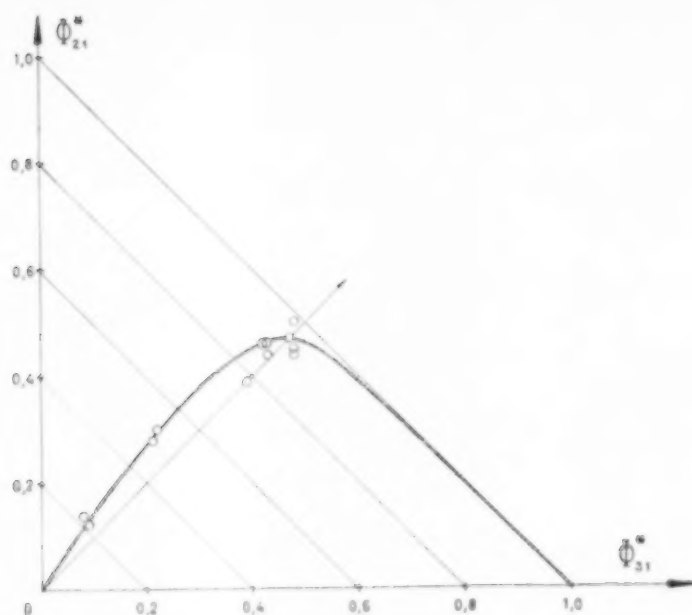


Abb. 2. Selektivitätsdiagramm für die Oxydationsreaktion von Naphthalin an einem V_2O_5 -Katalysator

$$k_1 \left[\frac{k_1 - k_2 + k_3}{k_1 + k_2} - 1 \right] (1 + \Phi_{11}^*) = \Phi_{21}^*$$

mit $\Phi_{11}^* + \Phi_{21}^* + \Phi_{31}^* = 0$.

Mit den aus der nicht linearen Regression erhaltenen k -Werten wurde das Selektivitätsdiagramm für den vorliegenden Fall gezeichnet. Die experimentellen Werte stimmen auch hier gut mit der Kurve überein (vgl. Fig. 2).

OPTIMALISIERUNG KONTINUIERLICHER, ISOTHERMER REAKTOREN

Bei der technischen Verwirklichung eines chemischen Prozesses besteht der Wunsch nach einem optimalen Ablauf desselben. Im Rahmen dieser Arbeit wird als Optimalkriterium die Maximalisierung der integralen Ausbeute angenommen, was sich sowohl auf die Reaktorwahl wie auch auf die Betriebsweise auswirkt.

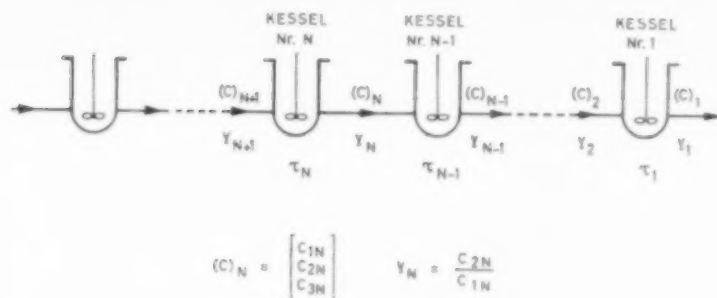
Entsprechend den beiden früher definierten integralen Ausbeuten sind prinzipiell zwei Reaktorbetriebsweisen zu betrachten: solche mit und solche ohne Rückführung. Eine Rückführung des

Ausgangsstoffes ist grundsätzlich immer anzustreben, da das in diesem Fall erreichbare Ausbeutemaximum stets höher oder mindestens gleich hoch liegt wie dasjenige der Betriebsweise ohne Rückführung.

3.1 Reaktoren mit Rückführung

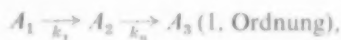
Zur Diskussion geht man von der integralen Ausbeute Φ_{ik} aus, welche wiederum für jede Reaktorart eine Funktion von ϕ_{ik} ist (Abschnitt 2.2). Die Betrachtung dieser differentiellen Ausbeute unter verschiedenen Bedingungen (bei raumbeständigen Reaktionen als Skalarfeld im c -Raum) führt direkt zur Auffindung des optimalen Reaktortyps und zu dessen Betriebsweise, indem man den grössten ϕ_{ik} -Wert im oder am Rande des erlaubten Bereichs ermittelt.

Da die ganze Umsetzung unter dieser günstigsten Bedingung ablaufen soll, stellt ein einzelner Rührkessel, der die entsprechende Zusammensetzung aufweist und bei dem der unverbrauchte Stoff A_i zurückgeführt wird, die optimale Lösung dar. Das Strömungsrohr wie auch die Rührkesselskaskade müssen a priori ungünstiger arbeiten,


 ABB. 3. Schema einer N -gliedrigen Rührkesselskaskade.

da hier ja über eine Reihe von Zuständen operiert wird, von denen im allgemeinen nur einer optimal ist.

Als Beispiel betrachte man die raumbeständige, komplexe Reaktion



wobei der Stoff A_2 das gewünschte Endprodukt darstellt.

Die interessierende, differentielle Ausbeute ϕ_{21} hat dann die folgende Abhängigkeit von (c) :

$$\phi_{21}((c)) = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}.$$

Die Gesamtheit der Orte im c -Raum, welche einem maximalen ϕ_{21} entspricht, ist durch $c_2 = 0$ festgelegt. Man wird also die Reaktion am besten in einem einzelnen Rührkessel durchführen, in welchem die Konzentration des Stoffes A_2 möglichst niedrig gehalten ist.

3.2 Reaktoren ohne Rückführung

Bei der Durchführung mancher Reaktionen ist es nicht möglich, den unverbrauchten Ausgangsstoff zu separieren und wieder zu verwenden. Der Umsatz verliert damit seine Bedeutung als Mass für die Ausbeute und die zur Diskussion der Wahl des günstigsten Reaktors geeignete integrale Ausbeute ist Φ_{ik}^* . Die Verhältnisse liegen im Gegensatz zur Reaktion mit Rückführung nicht mehr so einfach und es ist notwendig, das Problem der Optimalisierung einer isothermen, N -stufigen Rührkesselskaskade bezüglich Verweilzeitverteilung zu behandeln. Aus dieser Optimalisierung gehen

dann auch die Grenzfälle des idealen Strömungsrohres und des einzelnen Rührkessels hervor.

Die exakte Problemformulierung lautet wie folgt: Was für eine Verweilzeitverteilung $(\tau) = (\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$ bringt die Ausbeute Φ_{ik}^* einer N -stufigen Rührkesselskaskade zu einem Maximum, falls die totale Verweilzeit höchstens einen vorgeschriebenen Wert M annehmen darf? In Formeln:

$$\text{gesucht: } \begin{cases} \text{Max } \Phi_{ik}^*(N) \\ (\tau)_{\text{opt}} \end{cases}$$

$$\text{Nebenbedingung: } \sum_{i=1}^N \tau_i \leq M.$$

Eine umfassende Lösung dieses Problems ist uns insbesondere für komplexe Reaktionen nicht bekannt. Für einfache Fälle geben beispielsweise die Arbeiten von DENBIGH [3], HORWICH [5] und LECLERC [7] Methoden an.

Eine allgemein verwendbare Lösungsmethode für solche meist hochdimensionale Optimalisierungsaufgaben wurde von BELLMAN [1] entwickelt und von ihm "dynamische Programmierung" oder langatmiger aber treffender "Theorie der mehrstufigen Entscheidungsprozesse" benannt, deren Anwendungsgebiet sich bis heute im wesentlichen auf Probleme der Unternehmensforschung (Operations Research) beschränkte. Es sind unseres Wissens im Rahmen der Chemie-Ingenieur Technik noch keine Beispiele veröffentlicht worden, obwohl die dynamische Programmierung ein ausgezeichnetes Mittel zur Optimalisierung N -stufiger chemisch-technischer Prozesse darstellt.

Wir verzichten hier darauf, die Grundzüge dieser Theorie darzustellen, sondern wenden sie direkt auf das angegebene Rührkesselskaskaden-Problem an und zwar wiederum für den Fall der komplexen Reaktion 1. Ordnung



wenn der Stoff A_2 gewünscht wird.

Man betrachtet zu diesem Zweck zunächst die $(N-1)$ -stufige Kaskade wie sie in Fig. 3 dargestellt und bezüglich Numerierung und Nomenklatur festgelegt ist. Ihre Ausbeute Φ_{21}^* ($N-1$), im folgenden kürzer mit Φ_{N-1}^* bezeichnet, ist definitionsgemäss

$$\Phi_{N-1}^* = \frac{c_{21} - c_{2N}}{c_{1N}}.$$

Die Ausbeute der N -stufigen Kaskade lässt sich dann rekursiv darstellen durch

$$\Phi_N^* = \frac{c_{2N} - c_{2,N+1}}{c_{1,N+1}} + \frac{c_{1N}}{c_{1,N+1}} \Phi_{N-1}^*.$$

Beim Uebergang zur optimalen N -stufigen Kaskade ist leicht einzusehen, dass dann die zugehörige (maximale) Ausbeute nur noch eine Funktion der Einlaufzusammensetzung $(c)_{N+1}$ und der Verweilzeitbegrenzung M ist:

$$\text{Max } \Phi_N^* = F_N((c)_{N+1}, M).$$

Ausgehend von der obigen Rekursionsformel kann nun F_N bei Kenntnis von F_{N-1} erhalten werden, indem man die Einlaufzusammensetzung $(c)_N$ des Kessels $N-1$ bei festgehaltenem $(c)_{N+1}$ derart variiert, dass der untenstehende Klammerausdruck maximal wird und damit die maximale Ausbeute der N -stufigen Kaskade darstellt:

$$F_N = \text{Max}_{(c)_N} \left\{ \frac{c_{2N} - c_{2,N+1}}{c_{1,N+1}} + \frac{c_{1N}}{c_{1,N+1}} \cdot F_{N-1} \right\} \quad (N \geq 2).$$

Man hat somit eine Beziehung erhalten, welche die schrittweise Berechnung einer optimalen, mehrstufigen Kaskade erlaubt. Die zugehörige optimale Verweilzeitverteilung $(\tau)_{\text{opt}}$ ergibt sich durch Rückwärtsrechnung, indem man von der letztberechneten Stufe ausgeht.

Bevor zur konkreten Auswertung geschritten werden kann, sind einige auf dem Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und Verweilzeiten

beruhende Umformungen durchzuführen. Die unter 2.32 angegebene Stoffbilanz eines Rührkessels lautet für die hier in Betracht gezogene, zusammengesetzte Reaktion

$$(c)_N = \begin{bmatrix} \frac{1}{1+k_1\tau_N} & 0 & 0 \\ \frac{k_1\tau_N}{(1+k_1\tau_N)(1+k_2\tau_N)} & \frac{1}{1+k_2\tau_N} & 0 \\ \frac{k_1k_2\tau_N^2}{(1+k_1\tau_N)(1+k_2\tau_N)} & \frac{1}{1+k_2\tau_N} & 1 \end{bmatrix} (c)_{N+1}.$$

Man erhält aus ihr unter Einführung des hier einzig wichtigen Konzentrationsverhältnisses

$$\frac{c_{2N}}{c_{1N}} = Y_N:$$

$$Y_N = \frac{k_1\tau_N}{1+k_2\tau_N} + \frac{1+k_1\tau_N}{1+k_2\tau_N} \cdot Y_{N+1}$$

und daraus die Rekursionsbeziehung

$$F_N(Y_{N+1}, M) = \text{Max}_{0 \leq \tau_N \leq M} \left\{ \frac{\tau_N}{(1+\tau_N)(1+\kappa\tau_N)} - \frac{\kappa\tau_N}{1+\kappa\tau_N} \cdot Y_{N+1} + \frac{1}{1+\tau_N} \cdot F_{N-1}(Y_N, M - \tau_N) \right\},$$

wenn man der Einfachheit halber $k_1\tau$ durch τ substituiert und das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis $\kappa = k_2/k_1$ einführt.

Der Vollständigkeit halber ist schlussendlich noch F_1 zu definieren. Es ist

$$F_1 = \text{Max}_{0 \leq \tau_1 \leq M} \left\{ \frac{\tau_1}{(1+\tau_1)(1+\kappa\tau_1)} - \frac{\kappa\tau_1}{1+\kappa\tau_1} \cdot Y_2 \right\}.$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Formeln auf einer elektronischen Rechenmaschine variiert man κ und M . Die Frage, ob es eine optimale Stufenzahl gibt, wird von selbst dadurch beantwortet, dass bei Ueberschreitung von $N = N_{\text{opt}}$ die maximale Ausbeute nicht mehr zunimmt und die zusätzlichen Verweilzeiten τ_i ($i > N_{\text{opt}}$) verschwinden. Tritt diese Erscheinung nicht auf, so erhält man das Strömungsrohr als optimalen Reaktor. Ein einzelner Rührkessel ist umgekehrt dann zu wählen, wenn $N_{\text{opt}} = 1$ ist.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

A_i = Reaktionsteilnehmer	$q_{i,\rho}$ = Ordnung der ρ -ten Reaktion in bezug auf den Stoff A_i
F_N = Maximale Ausbeute einer N -stufigen Rührkesselskaskade	r_ρ = Geschwindigkeit der ρ -ten Reaktion
M = Obere Grenze der totalen Verweilzeit einer Rührkesselskaskade	u = Anzahl beteiligter Stoffe
N = Stufenzahl einer Rührkesselskaskade	v = Volumengeschwindigkeit
V = Reaktionsvolumen	(w) = Vektor der linearen Strömungsgeschwindigkeit
Y_N = Konzentrationsverhältnis im N -ten Reaktor (Def. s. Abschnitt 3-2)	$\Phi_{i,k}, \phi_{i,k}^*$ = Integrale Ausbeuten des Stoffes A_i in bezug auf A_k (Def. s. Abschnitt 2-2)
$c_{i,N}$ = Konzentration des Stoffes A_i in der N -ten Reaktorstufe	κ = Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
k_ρ = Geschwindigkeitskonstante der ρ ten Reaktion	$\nu_{i,\rho}$ = Stöchiometrischer Koeffizient des Reaktionsteilnehmers A_i in der ρ -ten Reaktion
m = Anzahl beteiligter Reaktionen	ξ_ρ = Reaktionslaufzahl der ρ -ten Reaktion
n_i = Molzahl des Stoffes A_i	τ_N = (mittlere) Verweilzeit im N -ten Reaktor
p_i = Partialdruck des Stoffes A_i	$\phi_{i,k}$ = Differentielle Ausbeute des Stoffes A_i in bezug auf A_k

LITERATUR

- [1] BELLMAN R. *Dynamic Programming*. Princeton University Press, 1957.
- [2] BILOUS O. and PIRET E. L. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 480.
- [3] DENBIGH K. G. *Trans. Faraday Soc.* 1944 **40** 352.
- [4] DENBIGH K. G. Joint Symposium on Scaling Up, Inst. of Chemical Engineers. S. 8 1957.
- [5] HORWICH S. K. *Industr. Chem.* 1955 **31** 404.
- [6] KREVELEN D. W. VAN *Helv. Chim. Acta.* 1958 **41** 636.
- [7] LECLERC V. R. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 213.
- [8] WATERMAN H. J. and WEBER A. B. R. *J. Inst. Petr.* 1957 **43** 315.

DISCUSSION

Dr. D. Th. A. HUIBERS und Dr. Ir. C. BOELHOUWER : Der Versuch der Autoren zur uniformen mathematischen Behandlung von Ausbeutebeziehungen für isotherme Reaktoren ist sehr interessant, und es ist wünschenswert, diese Gedankengänge an mehreren Beispielen zu prüfen.

Mit Beziehung zum Beispiel der Oxydation des Naphthalins sei hier bemerkt, dass das Schema III der Autoren schon von Van der Borg für die Beschreibung der Hydrierung der Linolsäure vorgeschlagen wurde. Die Wiedergabe der Selektivitätsdiagrammen soll dabei vorteilhaft so geschehen, dass die Bildung des Endproduktes (also ϕ_{31} in Abb. 2) in horizontaler Richtung nach rechts angegeben wird.

Es sei weiter bemerkt, dass die Naphthochinonausbeuten in Abb. 1 viel genauer von den berechneten Kurven wiedergegeben werden als die Phthalsäureanhydridausbeuten, wo jedoch im allgemeinen das Phthalsäureanhydrid das technisch erwünschte Produkt darstellt.

Es ist aus dem Vordruck nicht recht deutlich unter welchen Reaktionsbedingungen die Oxydationsversuche der Autoren ausgeführt wurden. Auch wenn in Abb. 1 die Verweilzeiten in Sekunden angegeben sind, erscheinen uns die Kontaktzeiten ziemlich lange. Jedenfalls kann man die Resultate der Autoren nicht als selektiv anerkennen.

FRANKLIN, U.M. (*Trans. Inst. Chem. Engrs* 1956 **34** 280, 1958 **36** 259) setzten bei ungefähr 400 °C in 1-2 Sekunden mehr als 80% des Naphthalins in Phthalsäureanhydrid um, wobei die Bildung des Naphthochinons sich auf etwa 5% beschränkte.

Welche Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit) haben die Autoren in ihren Experimenten angewendet und entsprechen sie auch den Bedingungen die für die technische Herstellung des Phthalsäureanhydrids interessant sind?

Dr. MESSIKOMMER : Ich möchte vorerst nochmals hervorheben, dass wir mit unserer Untersuchung folgendes Ziel anstreben :

1. Schaffung einer möglichst allgemeingültigen Formulierung der Grundlagen
2. Wahl der zu optimierenden Funktion
3. Optimierung unter Zuhilfenahme einer weitgehend verwendbaren Methode.

Das Beispiel, welches sich auf die Herstellung von Naphthochinon bezieht, wurde in diesem Zusammenhang

zufällig gewählt und ist als Illustration zu den beschriebenen Gedankengängen zu betrachten. Die dasselbe Reaktionsschema betreffenden Arbeiten von Van der Borg und De Boer waren uns leider nicht bekannt.

Dr. GRÜTTER : Es ist zu betonen, dass wir im Gegensatz zu den allgemein üblichen Verfahren nicht am Phthalsäureanhydrid, sondern am Naphthochinon interessiert waren. Obwohl die allgemeinen Reaktionsbedingungen unseres Prozesses denen der Phthalsäureanhydrid-Verfahren ähnlich sind, müssen die Selektivitätsverhältnisse ganz anders interpretiert werden. Zur Darstellung in der Abb. 1 ist zu ergänzen, dass die Verweilzeit in den Einheiten Kontaktmasse/Massengeschwindigkeit des gespiesenen Naphthalins angegeben ist. Für die Berechnung des Regressionsmodells haben wir nur die experimentellen Werte für Naphthochinon verwendet, da wir an diesem interessiert waren.

Dr. P. MARS : In Ihrer Behandlung des Schemas 3 haben Sie immer angenommen, dass die Reaktionen von erster Ordnung sind in bezug auf A_1 oder A_2 . Haben Sie auch geprüft ob die in der Literatur^{*} beschriebene experimentell gefundene nullte Ordnung in Beziehung zu A_1 und A_2 auch zu Übereinstimmung mit der Praxis führt?

Eine solche Annahme würde das Beispiel weniger formell machen.

Dr. GRÜTTER : Wir haben ausser dem in unserer Arbeit erwähnten Reaktionsschema noch andere mögliche Kombinationen von Folge- und Parallelreaktionen untersucht, ohne zu besseren Resultaten zu gelangen. Der von Herrn Mars speziell gefragte Fall der Reaktionen nullter Ordnung bezüglich A_1 und A_2 erwies sich in dem von uns untersuchten Bereich als ungünstig.

Dr. MARS : Könnte die Annahme eines anderen Reaktionsschemas zu Beginn der Untersuchungen nicht die Wahl der experimentellen Bedingungen derart beeinflussen, dass man zu einem anderen Optimum gelangt?

Dr. MESSIKOMMER : Der Begriff des Regressionsmodells darf nicht mit der Natur des wirklichen Reaktionsmechanismus vermischt werden. Innerhalb seines Gültigkeitsbereiches kann auch ein den inneren Zusammenhang nicht wiedergebendes Modell zu weiteren Schlussfolgerungen nutzbringend verwendet werden.

*CALDERBANK P. H. *Industr. Chem. Mfr.* 1952, 291.

H2. The characteristics of a homogenized reactor for the polymerization of ethylene

P. J. HOFTYZER and TH. N. ZWIETERING

Central Laboratory, Staatsmijnen in Limburg, Geleen, Netherlands

Abstract—The stability and controllability of reaction systems have been discussed by AMUNDSON. His methods are applied to initiated chain reactions in a continuous homogenized reactor. It is shown that five different steady states can be imagined for some entry conditions.

With the aid of the equations derived, the characteristics of a reactor for the polymerization of ethylene at high pressure have been discussed. The actual conditions in a technical reactor are very complicated, however, so that only a highly simplified model of the reactor could be dealt with. It was found that such a reactor is essentially unstable under normal working conditions. Some requirements for an automatic control system are indicated.

Résumé—La stabilité et le réglage de systèmes de réaction ont été étudiés par AMUNDSON. Ses méthodes sont appliquées à des réactions en chaîne amorcées dans un réacteur continu bien agité. On démontre que cinq états stables différents peuvent être imaginés pour certaines conditions d'entrée.

A l'aide des équations dérivées on étudie les caractéristiques d'un réacteur pour la polymérisation d'éthylène à pression élevée. Les conditions actuelles dans un réacteur technique sont très compliquées de sorte qu'on ne peut traiter qu'un modèle très simplifié du réacteur. On a constaté qu'un réacteur de ce type est essentiellement instable en cas de conditions de marche normales. On indique quelques exigences pour un système de réglage automatique.

Zusammenfassung—AMUNDSON hat die Stabilität und Regulierbarkeit von Reaktionssystemen untersucht. Seine Methoden werden auf durch Initiatoren eingeleitete Kettenreaktionen in einem kontinuierlichen homogenisierten Reaktor angewandt. Es ergibt sich, dass für gewisse Eintrittsbedingungen fünf verschiedene stationäre Zustände angenommen werden dürfen.

Mit Hilfe der abgeleiteten Gleichungen werden die charakteristischen Merkmale eines Reaktors für die Polymerisation von Äthylen unter hohem Druck erörtert. Die wirklichen in einem technischen Reaktor vorliegenden Verhältnisse sind allerdings sehr verwickelt, so dass man sich bei der Erörterung mit einem stark vereinfachten Modell begnügen musste. Es wird gefunden, dass ein solcher Reaktor unter normalen Betriebsbedingungen im wesentlichen instabil ist. Zum Schluss werden einige Forderungen genannt, die an ein automatisches Regelungssystem zu stellen sind.

1. STEADY STATES OF HOMOGENIZED AUTOTHERMIC REACTORS

AT THE first Symposium on Chemical Reaction Engineering, VAN HEERDEN [5] discussed the character of the steady states in continuous exothermic processes where the required temperature level is maintained completely or partly, by the heat of reaction itself. For this type of reaction the name "autothermic" was introduced [4].

The steady states of autothermic reactors are determined by the requirement that the heat generated by the reaction must be equal to the

amount of sensible heat carried away. For a homogenized reactor, the steady states can be found by the simultaneous solution of a material balance and a heat balance. The material balance for one of the reactants reads :

$$\frac{dC}{dt} = -A C^n \exp(-E/RT) + \frac{G}{V} (C_0 - C) \quad (1)$$

For the steady state this equation will be :

$$0 = -A C_s^n \exp(-E/RT_s) + \frac{G}{V} (C_0 - C_s) \quad (2)$$

In the same way the heat balance :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = q A C^n \exp(-E/RT) + \frac{G \rho c_p}{V} (T_0 - T) - \frac{Sh}{V} (T - T_w) \quad (3)$$

gives :

$$0 = q A C_s^n \exp(-E/RT_s) + \frac{G \rho c_p}{V} (T_0 - T_s) - \frac{Sh}{V} (T_s - T_w) \quad (4)$$

It has been shown [5] that for given values of C_0 and T_0 three different steady states can exist, two of which are stable.

The heat and material balances given above are valid when only one reactant with concentration C is present. In this paper we want to apply the same technique to initiated chain reactions. We must distinguish then between the main reactant and the initiator. In general this will lead to two different material balances. In some cases it is allowed, however, to eliminate one of the material balances. This may be done if the concentration of the main reactant is assumed to be constant. Our study has been limited to this situation.

If now the concentration of the initiator is denoted by C , and the rate equation of the main reaction is given by :

$$N = A C^n \exp(-E/RT)$$

the equations (3) and (4) for the heat balance can be used in the unchanged form. It is assumed that the heat effect of the initiator decomposition can be neglected.

As the concentration of the main reactant is assumed to be constant, only the material balance of the initiator must be considered. In many cases, the initiator reaction is of the first order, so that the material balance can be written :

$$\frac{dC}{dt} = -B C \exp(-E_i/RT) + \frac{G}{V} (C_0 - C) \quad (1a)$$

and for the steady state :

$$0 = -B C_s \exp(-E_i/RT_s) + \frac{G}{V} (C_0 - C_s) \quad (2a)$$

where the activation energy of the initiator (E_i) in general differs from that of the main reaction (E).

Thus the only difference with the equations for one reactant is in the terms containing the exponential form. It will appear, however, that owing to this change the situation has become much more complicated. Under some conditions, as many as five different steady states will be found with the same values of C_0 and T_0 .

2. THE STABILITY OF STEADY STATES

The stability of a given state in a chemical reactor can be studied by the methods described by ARIS and AMUNDSON, and BILOUS and AMUNDSON [1, 2]. These methods will be used in our paper.

The first step in the treatment is to write the differential equations of material and heat balances in terms of the deviation of concentration and temperature from the steady state values. Before writing down these equations, however, we want to reduce the original heat and material balances to equations of dimensionless quantities. For that purpose, we define dimensionless forms containing the variables C , T and t :

$$x = \frac{RT}{E_i - E}, \text{ dimensionless temperature}$$

$$y = \left(\frac{qAR}{\rho c_p B (E_i - E) n} \right)^{1/n} C,$$

dimensionless concentration of initiator

$$z = Bt, \text{ dimensionless time}$$

and three dimensionless parameters :

$$u = \frac{E}{E_i - E}$$

$$v = \frac{G}{BV}, \text{ dimensionless space velocity}$$

$$w = \frac{Sh}{G \rho c_p}, \text{ dimensionless heat transfer constant.}$$

In the reduced form, equations (1a), (2a), (3) and (4) become :

$$\frac{dx}{dz} = n y^n \exp(-u/x) + v(x_0 - x) - vw(x - x_w) \quad (5)$$

$$0 = n y_s^n \exp(-u/x_s) + v(x_0 - x_s) - vw(x_s - x_w) \quad (6)$$

$$\frac{dy}{dz} = -y \exp\left\{-(1+u)/x_s\right\} + v(y_0 - y) \quad (7)$$

$$0 = -y_s \exp\left\{-(1+u)/x_s\right\} + v(y_0 - y_s) \quad (8)$$

Now we define the deviations from the steady state values :

$$X = x - x_s \text{ (temperature deviation)}$$

$$Y = y - y_s \text{ (concentration deviation).}$$

By substitution in equations (5) and (7) differential equations for X and Y can be derived. These equations are nonlinear, however, and their analytical solution cannot be obtained. Therefore, according to AMUNDSON, a linearized form of the differential equations is given. For stability studies linearization is allowed, for the deviations from the steady state considered can be chosen arbitrarily small. The calculated behaviour of the reactor will only be valid for small values of X and Y .

Linear differential equations of X and Y can be obtained by taking the first-order terms of a Taylor series expansion of equations (5) and (7) about the steady state position. This can be formulated by :

$$f(x_s + X, y_s + Y) = f(x_s, y_s) + X \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x_s, y_s} + Y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x_s, y_s} \quad (9)$$

This leads to the linearized equations

$$\frac{dX}{dz} = a_{11} X + a_{12} Y \quad (10)$$

$$\frac{dY}{dz} = a_{21} X + a_{22} Y \quad (11)$$

in which

$$a_{11} = \frac{n u y_s^n \exp(-u/x_s)}{x_s^2} - v(w + 1)$$

$$a_{12} = n^2 y_s^{n-1} \exp(-u/x_s)$$

$$a_{21} = -\frac{(1+u) y_s \exp\{-(1+u)/x_s\}}{x_s^2}$$

$$a_{22} = -v - \exp\{-(1+u)/x_s\}.$$

The solution of equations (10) and (11) has the form :

$$X = b_{11} \exp(k_1 z) + b_{12} \exp(k_2 z) \quad (12)$$

$$Y = b_{21} \exp(k_1 z) + b_{22} \exp(k_2 z) \quad (13)$$

The coefficients k_1 and k_2 are the roots of the characteristic equation :

$$\begin{vmatrix} a_{11} - k & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - k \end{vmatrix} = 0, \text{ or}$$

$$k = \frac{(a_{11} + a_{22}) \pm \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21})}}{2}$$

Using the nomenclature of ARIS and AMUNDSON [1]

$$d_a = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}$$

$$d_f = -a_{11} - a_{22}$$

this can be written

$$k = \frac{-d_f \pm \sqrt{(d_f)^2 - 4 d_a}}{2}.$$

If at the time $z = 0$, $X = X_0$ and $Y = Y_0$, the values of the coefficients b are ($k_1 > k_2$) :

$$b_{11} = \frac{(a_{11} - k_2) X_0 + a_{12} Y_0}{k_1 - k_2}$$

$$b_{12} = X_0 - b_{11}$$

$$b_{21} = \frac{a_{21} X_0 + (a_{22} - k_2) Y_0}{k_1 - k_2}$$

$$b_{22} = Y_0 - b_{21}$$

A given steady state is considered to be stable if small deviations of temperature or concentration from the steady state values approach to zero with increasing time. This means that X and Y , as given by equations (12) and (13), must approach to zero with increasing z . This is possible only if the real parts of both k_1 and k_2 are negative. This means that :

$$d_f > 0 \quad (14)$$

$$d_a > 0 \quad (15)$$

In this way, therefore, two stability criteria are found, that can be expressed in steady state quantities.

3. APPLICATION TO THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE AT HIGH PRESSURE

The purpose of our study was the application of the general principles given above to the polymerization of ethylene at high pressure. As this reaction

is actually an initiated chain reaction, the equations may be applied provided the simplifications made in the first Section are allowed. Now the actual conditions in a technical reactor are very complicated and cannot possibly be accounted for by the simple calculations given above. Particularly we are convinced that a technical reactor is not completely homogenized. Therefore we can deal only with a highly simplified model of the reactor, for which our equations are assumed to be valid.

Another difficulty is the numerical data to be inserted in the equations. The kinetics of the decomposition of some initiators in various solvents can be found in the literature [3, 7] but these were determined only at atmospheric pressure. In our calculations we used the literature data for DTBP (di-tertiary butyl peroxide), assuming that they may also be applied to the decomposition in ethylene at high pressure.

Less is known about the kinetics of the overall polymerization. LAIRD, MORRELL and SEED [6] published the results of laboratory experiments performed in batch reaction vessels. Owing to experimental limitations the temperatures in these experiments were lower than those prevailing in technical reactors. It appeared that the exponent n of the initiator concentration was not constant, but depended on the type of initiator used. A further simplification was introduced by assuming n to be constant and equal to the theoretical value $n = \frac{1}{2}$ in our calculations. For the rate constant in the kinetic equation for the polymerization we chose a value corresponding with a reasonable value of the reaction rate under technical conditions.

For these reasons our calculations cannot be expected to be completely equivalent with actual reaction conditions. Still, the hope is that some general trends of the behaviour of the reactor will be found.

4. STEADY STATES OF THE POLYMERIZATION REACTOR

According to the principles outlined in Section 3 steady states were calculated by means of equations (6) and (8). The following values of the parameters were used:

$$n = \frac{1}{2},$$

$$u = 1.68,$$

$$r = 3 \times 10^{-18},$$

$$w = 0 \text{ (no heat exchange with the surroundings).}$$

The results of the calculations have been plotted in Fig. 1. For different values of the (dimensionless) inlet temperature x_0 the steady state temperature x_s has been plotted against y_0 , the (dimensionless) inlet value of the catalyst concentration. The full-drawn curves in Fig. 1 represent constant values of x_0 .

Values of y_s —the catalyst concentration in the steady state—have also been calculated. To each point in Fig. 1 there belongs a certain value of y_s . These values have not been plotted, however, to prevent the diagram from becoming too complicated. Moreover, values of y_s are of less interest than x_0 , x_s and y_0 (and direct measurement of y_s is by no means easy) whereas x_s is related directly to the amount of product formed in the reactor.

In Fig. 1 several regions corresponding to typical situations in the reactor can be distinguished. The physical conditions in these situations appear from the calculations. A brief description of these situations will now be given. In the neighbourhood of point A the steady state temperature x_s in the reactor is practically equal to the temperature of the entering ethylene x_0 and so low that there is no decomposition of catalyst. Therefore, there is no polymerization either. Near point B, calculation shows that the catalyst is almost completely decomposed; the steady state concentration y_s is much lower than the entry concentration y_0 . At the temperature prevailing, however, only part of the entering ethylene is polymerized. Near point C, the reactor temperature is sufficiently high to cause decomposition of most of the catalyst, but the stationary catalyst concentration is so low that hardly any polymerization takes place. Therefore, the stationary temperature x_s practically equals the inlet temperature x_0 .

At values of the steady state temperature x_s higher than those plotted in Fig. 1 all the curves turn off to the right. This is the region where complete polymerization of the entering ethylene would take place. Of course, equations (6) and (8) do not apply to the whole field of x and y

values covered in Fig. 1. For instance, before the temperatures corresponding with complete polymerization of ethylene would be reached, ethylene would be liable to thermal decomposition into carbon and methane. The dotted curves in Fig. 1 will be discussed in a later chapter.

In several regions in the graph three steady states are found to exist at given values of x_0 and y_0 , each state corresponding with a different value of x_s . These steady states are found as the intersections of the vertical for a given value of y_0 with the curve for a given value of x_0 . The existence of three different steady states under given inlet conditions is typical of autothermic reactions, where the required temperature level is maintained by the heat of reaction itself.

It is remarkable, however, that in a distinct region of Fig. 1 (at y_0 values of about 2×10^{-17}) as many as five different steady states are found at given x_0 and y_0 values. This phenomena was indicated already by AMUNDSON [2] for two parallel or consecutive reactions with different energies of

activation. Graphs similar to Fig. 1 were calculated for other values of the parameter v and for definite values of the parameter w . They showed the same general character as the graph of Fig. 1.

5. STABILITY CONDITIONS AND RESPONSE OF THE POLYMERIZATION REACTOR

Each point in Fig. 1 represents a steady state, with definite values of x_0 , x_s , y_0 and y_s . Now we want to know which of these states are stable. With regard to the inequalities (14) and (15) in Fig. 1 three regions can be distinguished in which these inequalities do or do not apply. The borderlines between these regions are given by:

$$d_f = -a_{11} - a_{22} = 0 \quad (14a)$$

$$d_a = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0. \quad (15a)$$

Equations (14a) and (15a) have been plotted in Fig. 1 as the dotted curves f (14a) and a (15a). The inequalities (14) and (15) are satisfied for points to the left of the curves (14a) and (15a)

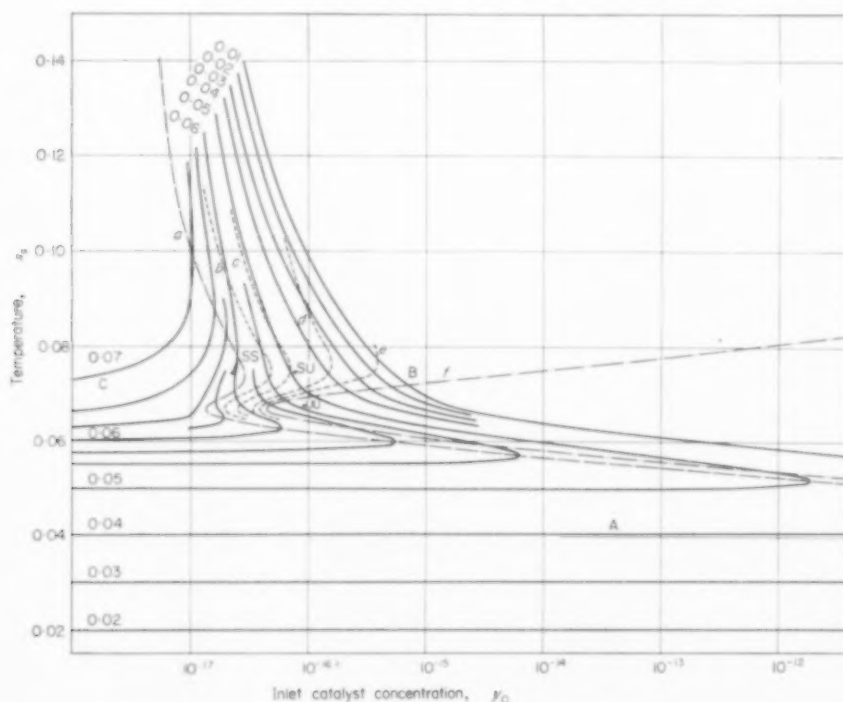


Fig. 1. Steady states for a reactor specified by equations (6) and (8). (Values of the parameters given in Section 4). Each curve corresponds to a definite value of x_0 indicated in the graph.

respectively. Inequality (15) always gives a more severe condition than inequality (14), so that curve *f* is included by curve *a*. It is interesting to note

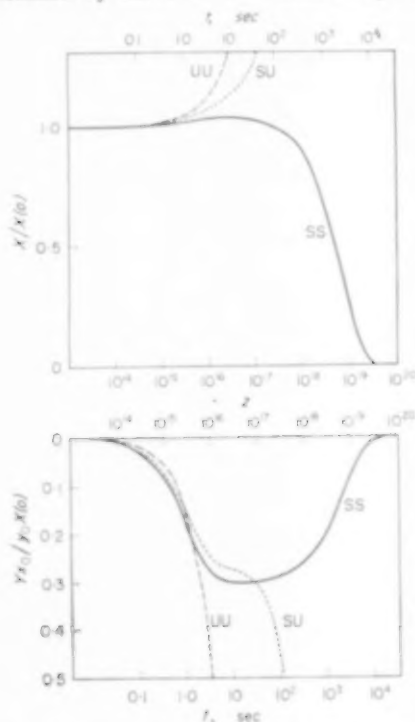


FIG. 2. Response for $Y(0) = 0$, $X(0) > 0$.

that curve *a* intersects the curves of the steady states where the latter are vertical. Indeed, equation (15a) can be derived from equations (6) and (8), by putting $dy_0/dx_2 = 0$.

Returning to our main objective—description of the characteristics of a real definite polymerization reactor—we wish to know which region of Fig. 1 corresponds with normal conditions in the polymerization of ethylene. This region can only be indicated approximately as our calculations are based on a number of simplifying assumptions that do not hold for a technical reactor. Under these restrictions, normal technical reaction conditions fall in the region between curves *a* and *f*. This means that stability condition (14) is satisfied, but (15) is not. *In consequence the polymerization reactor must be expected to be essentially unstable.*

To obtain an impression about the behaviour of reactors in the three stability regions, the response to deviations from the steady state was calculated for three characteristic steady states indicated in Fig. 1.

- state SS in which both inequalities (14) and (15) hold,
- state SU where inequality (14) holds, but (15) does not,
- state UU, which is unstable according to both conditions*.

In Table 1 data for the three states are given.

Figure 2 shows the response of the reactor, according to equation (12), to a sudden increase in

*The three regions SS, SU and UU correspond with the regions D_1 , D_2 and D_3 introduced by ARIS and AMUNDSON [1]. The region D_1 is absent here because external cooling is omitted in our calculations.

Table 1

State	SS	SU	UU
x_0	0.06	0.05	0.055
x_2	0.075	0.075	0.067
y_0	2.50×10^{-17}	6.94×10^{-17}	8.05×10^{-17}
y_2	2.57×10^{-19}	7.15×10^{-19}	3.43×10^{-17}
d_f	$+3.02 \times 10^{-16}$	$+2.92 \times 10^{-16}$	-3.66×10^{-18}
d_a	$+5.0 \times 10^{-33}$	-5.6×10^{-34}	-3.47×10^{-33}
k_1	-1.5×10^{-19}	$+1.9 \times 10^{-18}$	$+8.00 \times 10^{-18}$
k_2	-3.02×10^{-16}	-2.94×10^{-16}	-4.34×10^{-16}

$$d_f = -a_{11} - a_{22}; \quad d_a = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}$$

temperature ($X(0) > 0$), with all other circumstances remaining constant ($Y(0) = 0$). For the state SS, the quotient $X/X(0)$ changes from 1 to 0, but at first a further increase in temperature is noted. This phenomenon is called "false start." For the states SU and UU, only a further increase in temperature is observed. The apparent "hesitation" of curve SU is not real; it is due only to the logarithmic time scale.

To show the response of the catalyst concentration the group $Yx_0/X(0)y_0$ has been plotted, which relates the deviation of y to the original deviation of x . For the state SS, the catalyst concentration at first decreases, after which the original value is regained. A continuous decrease of catalyst concentration is observed in the states SU and UU.

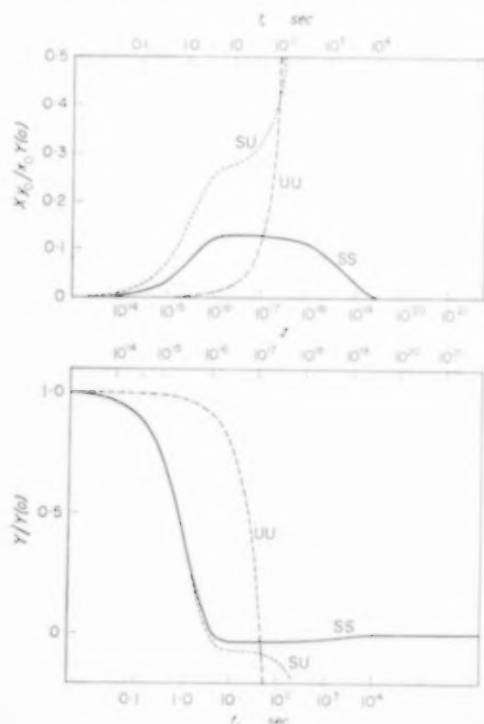


FIG. 3. Response for $X(0) = 0$, $Y(0) > 0$.

Similar curves are shown in Fig. 3 for the response to a sudden injection of catalyst into the reactor, which brings the prevailing catalyst concentration from y_0 momentarily to the value $y_0 + Y(0)$ whereas the instantaneous temperature remains unchanged ($X(0) = 0$). The same difference

in behaviour between the states SS, SU and UU may be noted. For the state SS, the quotient $Y/Y(0)$, before returning to zero, shows a small negative value. This behaviour is called "overshoot."

Now some attention may be paid to the time scale plotted on the horizontal axis. For general validity of the solutions, time must be expressed by the non-dimensional quantity z . To give an idea about actual time values, however, a time scale in seconds has also been given. This is valid for a value of $B = 3 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$, corresponding to the rate of decomposition of catalyst DTBP.

The apparent difference between the states SU and UU is the time available for control, being about 20 sec for state SU and some seconds for state UU. The controllability of the different states will be discussed in the next chapter. It may be noted that although the reactor, when it has departed from the state SS, will return to the original conditions by itself, this will take a very long time. Also in this case a control mechanism would be advantageous for practical operation.

6. CONTROL OF THE REACTOR

We will now investigate the possibility of control, i.e. obtaining stability for those steady states for which the inequalities (14) and (15) are not satisfied. The task of a control mechanism consists of measuring the deviation from the stationary state (the difference of T and T_s or the difference of C and C_s) and then changing one of the constants appearing in the equations (1) and (3) in such a manner that the system will go back to the original state (T_s, C_s). A deviation of the concentration C is very difficult to observe, and therefore deviations in temperature will be used to activate the control mechanism.

There is much more freedom in the choice of the parameter which will be changed by the action of the control mechanism. We can choose between the parameter T_{w0} , which can be changed by increasing or decreasing the flow rate of a cooling liquid, the parameter C_0 , governed by the supply of initiator to the feed, the parameter G , proportional to the compressor speed, or the reaction rate constant A , which depends on the pressure.

In this paper we will discuss a control on the parameter C_0 , because this leads to the most simple equations. So we assume that we have at hand a device which ensures that a deviation of the temperature will cause a change in the inlet concentration C_0 . By the addition of such a device the dynamic behaviour of the reactor system will be changed. In the equation (7) the value of y_0 must be replaced by y'_0 , the actual value of the inlet concentration, whereas the equations (5), (6) and (8) remain unchanged. Then, by the same method as used in Section 2, we find the following equations which replace equations (10) and (11)

$$\frac{dX}{dz} = a_{11} X + a_{12} Y \quad (16)$$

$$\frac{dY}{dz} = a_{21} X + a_{22} Y + vY_0 \quad (17)$$

where $Y_0 = y'_0 - y_0$, which is the deviation of the normal inlet concentration caused by the action of the controller. Now we need one more equation which gives the relationship between Y_0 and X , thus characterizing the performance of the controller. Various forms of this equation will be investigated in the next two sections.

7. PERFECT CONTROL

Let us assume that the control mechanism has no time lag and that :

$$Y_0 = -\frac{K_1}{v} X - \frac{K_2}{v} \frac{dX}{dz} - \frac{K_3}{v} \int X dz \quad (18)$$

The first term on the right-hand side corresponds with proportional control, the second one with derivative control and the third one with integral control. The minus signs are due to the necessity to decrease the initiator supply when the temperature is too high.

Substituting (18) into (17) and applying the Laplace transformation, we get :

$$\left. \begin{aligned} -X(0) + pX &= a_{11} X + a_{12} Y \\ -Y(0) + pY &= a_{21} X + a_{22} Y - \\ &- [K_1 + K_2 p + (K_3/p)] X + K_3 X(0) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Rearranging, one finds for the determinant of the coefficients of X and Y :

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} - p & a_{12} \\ a_{21} - K_1 - K_2 p - (K_3/p) & a_{22} - p \end{vmatrix} \quad (20)$$

The stability of the system depends on the position of the roots of the equation $\Delta(p) = 0$, or :

$$p^3 + p^2(d_f + K_2 a_{12}) + p(d_a + a_{12} K_1) + K_3 a_{12} = 0.$$

The system is stable when the roots of this equation have negative real parts, which is equivalent to the conditions (see ARIS and AMUNDSON [4]).

$$(1) \quad d_f + K_2 a_{12} > 0$$

$$(2) \quad \begin{vmatrix} d_f + K_2 a_{12} & 1 \\ K_3 a_{12} & d_a + K_1 a_{12} \end{vmatrix} > 0.$$

$$(3) \quad K_3 a_{12} > 0$$

A rather simple (but somewhat lengthy) analysis of these conditions leads to the following conclusions.

In the region between the curves a and f (in Fig. 1), where $d_f > 0$ and $d_a < 0$, the system can be made stable only by proportional control. Derivative control may be useful, but is not sufficient by itself. Integral control is not advantageous for the stability of the reactor itself. In the region to the right of the curve f , where $d_f < 0$ and $d_a < 0$, stability can only be achieved by a combination of proportional and derivative control. As before, integral control does not help.

8. IMPERFECT PROPORTIONAL CONTROL

A real control mechanism is not so fast that deviations in temperature will result in an immediate change of the inlet concentration. Therefore it is interesting to investigate the maximum allowable delay of time in the action of this mechanism. For this purpose it is assumed that the value of Y_0 is related to the deviations in temperature by the relationship :

$$Y_0(z) = -\frac{K}{v} \int_0^{\infty} v \exp(-vs) X(z-s) ds \quad (21)$$

where v is the reciprocal of a time constant. This corresponds essentially to proportional control with delay time $\tau = 1/v$.

The Laplace-transform of (21) is

$$Y_0(p) = -\frac{K}{v} \frac{v}{p+v} X(p). \quad (22)$$

The determinant $\Delta(p)$, which had the form (20) in the previous section, will then be

$$\Delta(p) = \begin{vmatrix} a_{11} - p & a_{12} \\ a_{21} - \frac{Kv}{p+v} & a_{22} - p \end{vmatrix}$$

The roots of $\Delta(p) = 0$ are found from the equation:

$$p^2 + p^2(v + d_f) + p(d_a + v d_f) + v d_a + a_{12} K v = 0$$

These roots have negative real parts if:

$$(1) \quad v + d_f > 0$$

$$(2) \quad \left| \frac{v + d_f}{v d_a + a_{12} K v} \frac{1}{d_a + v d_f} \right| > 0.$$

$$(3) \quad v d_a + a_{12} K v > 0.$$

We will consider only the region between the curves a and f , where $d_f > 0$ and $d_a < 0$. Then, the first condition always holds. The two remaining conditions can be written:

$$\left. \begin{aligned} (v + d_f)(d_a + v d_f) - (v d_a + a_{12} K v) &> 0 \\ (v d_a + a_{12} K v) &> 0 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

The first term of the first inequality must therefore be positive, and as $v + d_f$ is positive, it is necessary that

$$d_a + v d_f > 0. \quad (24)$$

Conversely, when (24) is true, the second term

$$v d_a + a_{12} K v$$

can always be made sufficiently small (and still positive) by a proper choice of K , so that both inequalities (23) hold. Summarizing: one can find a value of the proportionality constant K , which renders the reactor system stable if, and only if, the inequality (24) holds. This result defines an upper limit for the time constant of the control mechanism, for, putting $\tau = 1/v$, this inequality is equivalent to:

$$\tau < \frac{d_f}{-d_a} \quad (25)$$

For each point in Fig. 1, the value of

$$\tau_{\max} = -d_f/d_a$$

can be calculated. The dotted lines b , c , p and e are curves for constant values of this quantity given in the following table. For points on the curve f , the value of τ_{\max} is equal to zero, and for points on the curve a , it is infinite.

Table 2. Value of τ for lines b , c , d and e

Line	τ
b	10^{18}
c	5×10^{17}
d	2×10^{17}
e	10^{17}

As can be seen from the graph, for the main part of the region the maximum allowable time constants are within one decade. The value of τ_{\max} at the point SU is 0.5×10^{18} , which is about equal to the assumed mean residence time, which is of the order of minutes.

9. CONCLUSION

For a very simple model of an autothermic reactor in which an initiated chain reaction is taking place, the stability of the various stationary states has been studied. For those states that are not stable by themselves, some requirements for the control mechanism are discussed.

In treating these problems, the authors have experienced the general applicability of the methods given by AMUNDSON. The choice of the values of the parameters has been made in accordance with the working conditions of a reactor for the polymerization of ethylene at high pressure. The same treatment can be applied for other cases including different reaction systems (other values of the parameters), more complicated models of the reactor and other control systems.

Nevertheless, the authors hope that the limited studies described in this paper will contribute to an elucidation of the peculiar behaviour of reactors of this type.

NOTATION

A = reaction rate constant for main reaction
 B = reaction rate constant for initiator decomposition
 C = concentration
 E = activation energy
 G = feed rate
 K = proportionality constant of the control mechanism
 N = reaction rate
 R = gas constant
 S = area of cooling surface
 T = temperature
 V = reactor volume
 X = deviation of the temperature from its stationary value
 Y = deviation of the concentration from its stationary value
 c_p = specific heat of reaction mixture
 h = heat transfer coefficient

k = root of a characteristic equation
 n = exponent of C in kinetic equation
 p = variable in the Laplace transformation
 t = time
 u = parameter depending on the ratio of the activation energies
 v = dimensionless space velocity
 w = dimensionless heat transfer constant
 x = dimensionless temperature
 y = dimensionless initiator concentration
 z = dimensionless time
 ρ = density of the reaction mixture
 τ = time constant of the control mechanism

Suffixes

i = initiator
 0 = inlet, feed
 w = wall

REFERENCES

- [1] ARIS R. and AMUNDSON N. R. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **7** 121.
- [2] BILOUS O. J. and AMUNDSON N. R. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 513.
- [3] DOEHNERT D., MAGELI O. and STENGEL S. *Ind. Plast. Mod.* 1959 **5** 50.
- [4] HEERDEN C. VAN *Industr. Engng. Chem.* 1953 **45** 1242.
- [5] HEERDEN C. VAN *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 133.
- [6] LAIRD R. K., MORRELL A. G. and SEED L. *Trans. Faraday Soc.* 1956 **22** 126.
- [7] RALEY J. H., RUST F. F. and VAUGHAN W. E. *J. Amer. Chem. Soc.* 1948 **70** 88 1336.

DISCUSSION

Ir. W. J. BEEK : By mathematical analysis you found two conditions under which an autothermic reactor is stable.

As I remember from the paper of VAN HEERDEN, presented at the first symposium, he only used one condition for stability. In his analysis he plotted in one diagram the heat production in the reactor versus the temperature in the reactor and the heat off-take versus temperature. The reactor works at an intersection of the two curves. This working point is stable, if the slope of the curve of heat off-take is steeper than the slope of the curve of heat production.

Does this mean that one of your two stability conditions is always fulfilled, if the other is fulfilled? I got this idea from your Fig. 1, where the curves a and f , representing both your stability conditions, do not intersect. When my statement is not right, which is the physical meaning of the two conditions?

Mr. HOFTYZER and Mr. ZWIETERING : The stability condition discussed by VAN HEERDEN at the first symposium, the physical meaning of which has been mentioned by BEEK, corresponds with our stability condition a . A simple physical description of the second stability condition corresponding with curve f in Fig. 1 of our paper is still unknown.

In our problem condition f is included by condition a , which can be proved mathematically if the heat exchange number $w = 0$.

It should be remarked, however, that although points both at the left hand side and at the right hand side of curve f are unstable, the points at the left hand side correspond with situations that can be controlled by a simple proportional device. On the contrary, if $d_f < 0$ control is possible only with a combination of very rapid proportional and derivative action.

H3. Simulation techniques in chemical reaction engineering

P. V. YOULE

Imperial Chemical Industries Ltd., Fibres Division, Harrogate

Abstract—In the sequence of operations that leads to the design of a full-scale chemical plant, techniques using statistics and an electronic computer can generate a comprehensive model of the full-scale plant. The model is built up in stages. Early laboratory experiments are planned so as to give a simulation of the chemical reacting system. To this is added at the semi-technical stage a set of terms based on the relevant scale-dependent physical and engineering factors. To complete the simulation, a set of perturbations is added, corresponding as far as possible to the incidents of full-scale plant operation and to the proposed flow of materials through the plant.

Résumé—Dans la suite des opérations qui conduisent à l'étude d'une installation chimique sur une grande échelle, on peut se trouver à avoir à faire face à des techniques utilisant des statistiques et un cerveau électronique amenant à la mise au point d'une maquette complète de l'installation réelle. La maquette est construite étape par étape. Les premières expériences de laboratoire sont conçues pour donner une simulation du système de réaction chimique. On ajoute au stage semi-technique un jeu de termes basés sur les facteurs physiques et mécaniques à l'échelle appropriée. Pour compléter la simulation, on ajoute un jeu de perturbations, correspondant autant que possible aux incidents qui peuvent se produire lors de l'exploitation de l'installation à l'échelle réelle et correspondant également au débit proposé des matières à travers l'installation.

Zusammenfassung—Im Zuge der zum Entwurf einer naturgrossen chemischen Anlage führenden Massnahmen kann eine Arbeitsweise, die statistische Methoden und eine elektronische Rechenmaschine verwendet, ein vollständiges Modell der naturgrossen Anlage schaffen. Der Bau dieses Modells durchläuft verschiedene Entwicklungsstufen. Vor allem werden Versuchsreihen im Labor ausgelegt um eine Nachbildung der chemischen Reaktionen in der Anlage zu erzielen. Dazu tritt im halbfertigen Bauzustand eine Reihe von Ausdrücken, die auf einschlägigen physikalischen und technischen, auf die naturgrosse Anlage bezogenen Faktoren beruhen. Um die Nachbildung zu vervollkommen, wird noch eine Reihe von Störfaktoren hinzugezogen, die soweit wie möglich den Vorgängen beim Betrieb der naturgrossen Anlage und dem beabsichtigten Durchlauf von Materialien entsprechen.

INTRODUCTION

SIMULATION is capable of making design work more effective, and of bridging the gaps between the following five stages involved in designing a chemical plant:—

- (1) Laboratory work
- (2) Semi-technical plant design
- (3) Semi-technical plant operation
- (4) Full-scale plant design
- (5) Full-scale plant operation.

Simulation, in the sense of "model-making," acts as a unifying influence on this sequence, and especially so if an electronic computer is used. Then, at the first stage, the computer simulates the mathematical pattern of chemical reactivity, as it

is uncovered in the early laboratory work. On top of this, at the next stage, is superimposed the pattern of less exactly defined physical and engineering factors, as they are worked out in the semi-technical plant. Finally, there is added a set of perturbations corresponding to events involved in full-scale plant operation.

Although simulation has always been employed in this five-stage sequence, recent developments with electronic computers join up with other developments in statistics to make the model far more comprehensive and useful. Moreover, the electronic computer which houses the simulation programme, is capable of feeling its way towards more apt answers by automatically rejecting the less suitable solutions. The model is thus able to

help to bring itself up towards perfection (e.g. PHISTER and GRABBE [7]).

The following sections illustrate the advances that are now possible at each stage in the design sequence and show how the new techniques increase the efficiency of chemical reaction engineering and the contribution which chemical reaction engineering can make to research and development.

(1) LABORATORY WORK

The aim here is to try to get a full understanding of the chemistry of the process far earlier than is customary. Especial emphasis is placed on understanding the underlying chemical mechanism, because ultimately the plant manager has to turn to this to understand what is at the heart of his process. This emphasis begins right at the start of laboratory work, with the formulation of a model of the chemical reacting system based on theoretical principles and a knowledge of similar reactions. The effect of variables can be checked in a set of experiments planned along the "steepest ascent" lines recommended by BOX and WILSON [3]. Steepest ascent procedures are used to guide the experimenter directly towards optimum conditions of operation, whether defined in terms of yield or of quality, or, more usefully, in terms of cost. However, the pursuit of optimum conditions by steepest ascent procedures, on its own, may fail to give a sufficient understanding of the chemistry of the system, and better insight may be gained by developing the kinetic model.

The model, as it was first set down, leads to a set of simultaneous differential equations, which an electronic computer finds easily assimilable. In a common kind of example, the computer gives solutions which express the yield of product in terms of the process variables and a number of unknown rate constants. At least approximate values of unknown constants may then be obtained from the results of the same experiments as have already been completed to find the process of maximum yield, the computer itself being programmed to search for the best solutions.

A paper by BOX and YOULE [4] illustrates how a simple application of these principles clarified the understanding of an existing process involving

the chemical reaction between a reagent a and a substance bNb , which contains a large molecular nucleus N , to which are attached two groupings, b , that can be replaced by a in two stages. A set of planned laboratory experiments had been carried out to determine the conditions for optimum yield of the desired product, aNb , and these experiments pointed to a range of combinations of temperature and concentration, all giving the same maximum yield of around 60 per cent. Although the following chemical representation is simple, it fits in with other work on bi-functional molecules to suggest the possibility of a general simulation programme that could cover many such reactions of interest in polymer chemistry:



The supposition that reaction velocity is directly proportional to the concentration of reactant, and the likelihood that the rate constants so assumed obey the normal laws of physical chemistry, leads to the following equations:

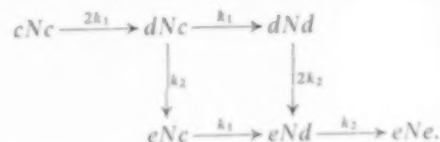
$$k_1 = \alpha_1 e^{-\beta_1/RT}$$

$$k_2 = \alpha_2 e^{-\beta_2/RT}.$$

Here, R is the gas constant and T the absolute temperature, while α_1 , α_2 , and β_1 , β_2 are unknown constants characteristic of the reactions and capable of computation from the results of the original set of experiments. Because of the two-ended nature of the molecule bNb , the ratio k_1/k_2 can at first be taken as 2, although, as a refinement, the ratio can be calculated exactly and then gives a measure of the interaction between the two groupings b . The pattern of reactivity imposed by the bi-functional molecule, bNb , was then evidenced by the equations, and explained the wide range of conditions all leading to the same optimum yield.

Although equations set up in this way may contain constants which do not correspond to actual physical entities, this does not matter, if, in the first place, the equations are used only as guides to interpolation. At a later stage in the work, the equations may be refined so that a clearer meaning attaches to the constants in them. Such work is still in progress in relation to a second

example, which again involved a bi-functional molecule, cNc , which was successively converted through dNd to the final product eNe . For this sequence there were plausible reasons for setting up the following pattern, the symbols attached to each arrow representing specific rate constants:



Equations were set up to give the yield of eNe in terms of time, temperature and the other reaction variables, and an attempt was made to calculate all the unknown constants from only sixteen experiments. This led to difficulties in interpreting the significance of the constants but, nevertheless, the equations so devised have already proved useful.

These examples show how, through an emphasis on simulation, the first, laboratory, stage of design work can be made to yield a coherent chemical model of the reacting system. Apart from the value of this model in design work, it can be used in calculations that clarify the understanding of the chemistry of the process, as, for example, in setting up yield/time curves or in deducing conditions that favour the main reaction rather than undesirable side-reactions.

(2) SEMI-TECHNICAL DESIGN

The aim here is to decide first if a semi-technical unit is needed, and if so, to choose the best type of unit. Help on the first of these decisions is given by estimating how much would need to be added to the existing simulation before it could yield a simulation of the full-scale plant. If the extra information can all be derived by calculation, no semi-technical unit is necessary. If terms for scale-dependent factors are required, a semi-technical unit is necessary and then the simulation programme helps with the second decision, namely the choice of the best type of unit. The esterification of terephthalic acid gives an illustration of these points.

Here the chemical model follows the pattern set out above, with the additional complications

that the reactions are reversible, and that allowance must be made for the rate of solution of terephthalic acid, which is a solid. The system is initially simplified and may be written as follows:

Symbols		Reactions
M	Methanol	$M + T \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} MT + W$
W	Water	
T	Terephthalic acid	$M + MT \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} MTM + W$
MT	Half ester	
MTM	Dimethyl terephthalate	

A published patent specification lists the dimethyl terephthalate yield at different times and temperatures as follows:

Table 1. Esterification of terephthalic acid with methanol. Yield data published in British Patent 783,017 (N. V. De Bataafsche Petroleum)

Temperature (°C)	Time (hr)	Products		
		Terephthalic acid	Monoester	Diester
200	0.5	57	37	6
200	1	33	49	18
200	2	9	46	45
200	3	5	33	62
200	4	0	8	92
200	5	0	4.5	95.5
200	8	0	4.6	95.4
225	3	0	9.5	90.5
250	1	0	5.5	94.5

In constructing the kinetic model for this reaction, the rate of reaction at each stage is again assumed to be proportional to the concentration of reacting substances. Using brackets to denote concentration terms, this leads to the following set of differential equations to describe the changes at any one temperature:

$$\begin{aligned}
 \text{(i)} \quad \frac{d(M)}{dt} = & -k_1(M)(T) - k_2(M)(MT) + \\
 & + k'_1(MT)(W) + k'_2(MTM)(W)
 \end{aligned}$$

$$(ii) \frac{d(T)}{dt} = -k_1(M)(T) + k'_1(MT)(W)$$

$$(iii) \frac{d(MT)}{dt} = k_1(M)(T) - k'_1(MT)(W) - k_2(M)(MT) + k'_2(MTM)(W)$$

$$(iv) \frac{d(MTM)}{dt} = k_2(M)(MT) - k'_2(MTM)(W)$$

$$(v) \frac{d(W)}{dt} = k_1(M)(T) - k'_1(MT)(W) + k_2(M)(MT) - k'_2(MTM)(W)$$

An electronic computer can be programmed to use these equations to calculate the changes in concentrations of reactants and products that occur during the course of the reaction. Calculated values agree reasonably well with experimental values at 200°C, when the velocity constants are given the following values:

$$k_1 = 14.0 \times 10^{-6} \text{ l.mole sec}$$

$$k'_1 = 7.5 \times 10^{-6} \text{ l.mole sec}$$

$$k_2 = 3.2 \times 10^{-6} \text{ l.mole sec}$$

$$k'_2 = 6.6 \times 10^{-6} \text{ l.mole sec.}$$

The temperature dependence of the rate of reaction can be determined from the results at different temperatures, and is expressed in the following relationship:

$$k_2 = 1.14 \times 10^4 e^{-10,000/T}$$

where T is the absolute temperature.

Further work on these equations would lead to a simulation programme for the chemistry of this reaction. If this programme included everything necessary for describing the full-scale plant, no semi-technical unit would be necessary. In fact, however, on the full-scale plant, the reaction may not be chemically controlled, there will be problems connected with the flow of materials through the plant, and there will be difficulties with materials of construction. A semi-technical unit is, therefore, in fact, necessary.

The rules governing the physical similarity between such a unit and the proposed full-scale plant have been discussed by JOHNSTONE and THRING [6]. Where the existing simulation pro-

gramme can help most, is in predicting the behaviour of a variety of such units, so that the most useful can be selected. In making these calculations, new terms may have had to be added to the equations, and work on the semi-technical unit should aim to enable the unknown constants in these equations to be evaluated.

(3) OPERATION OF SEMI-TECHNICAL UNIT

The operation of the semi-technical equipment should be planned to make possible a simulation of the full-scale plant, by yielding information on scale-dependent factors. At the start of semi-technical work, the accurate chemical model of the system will form part of a larger model, the behaviour of which will be expressible, with greater or less accuracy, depending on the relative importance of chemical factors, on the one hand, and of physical and engineering factors, on the other hand. Mathematical expressions for the latter factors may, possibly, be deduced from a comparison of the actual behaviour of the unit with that predicted for the purely chemically controlled reaction. These expressions can be used for the full-scale design. Alternatively, if intractably scale-dependent factors predominate, as for example in crystallization processes, only a very approximate set of relationships will be set up. In the extreme, the full-scale plant itself will have to be regarded as a further experimental unit, though if this possibility has been obvious from the start, simulation techniques might have been used to confine the semi-technical phase to trials of key plant items only.

(4) FULL-SCALE PLANT DESIGN

The aim here should be to carry out calculations in such detail as to reveal in advance many of those matters that are normally detectable only through the insight of those who have actually run the full-scale plant.

As a basis, a simulation exists that has, as its kernel, a physical chemical model of the reacting system, and, around this, a description of the relevant, scale-dependent, physical and engineering factors. The design of the full-scale plant involves the superposition, in addition, of factors based

on storage, maintenance, and so on. Help can therefore be gained from those who are studying existing full-scale plants. In their hands, "plant-study" has become a science analogous to "work study" and they already express some of their results in simulation programmes on electronic computers.

The term "inventory simulation" may be used for the type of calculation involving the flow of material from one vessel to another, or along alternative paths through a complicated plant (BATTERSBY [1], BONNER [2] and GALER [5]). Its value may be considerable if, for example, an unfavourable degree of product variability may be expected from either a batchwise or a continuous process, and there is a need to provide elaborate blending equipment. Clearly, in such a situation, a prior simulation of the whole blending procedure makes it possible to select the best from a number of possible procedures, and these calculations can be based not only on the expected range of product variability, but also on other assumptions, both more and less favourable.

Again, some processes involve two-stage batch reactors, in which part of the total reaction is carried out in one vessel and the rest in a second vessel. Obviously, the mean cycle times have to be balanced appropriately. What is not obvious is how variations in cycle time from batch to batch affect output. Assuming a likely distribution of cycle times in each separate vessel, simulation calculations can determine the operating procedures, and design features, which lead to minimum loss of output.

A design team might hope to take the results that arose from the operation of their semi-technical plants and embody them in the type of simulation programme that already exists for the description of existing full-scale plants. Then they would do calculations of the "inventory simulation" type. In this way, ideally, before ever an ounce of material has been made on the full-scale plant, its operations have been simulated in detail, the simulation including the flow of material through the plant, as well as start-up procedures and control loops. Indeed, automatic control loops cannot be organized effectively unless a mathematical model does exist.

(5) FULL-SCALE PLANT OPERATION

What has been said already, has implied that simulation can only be carried out by a mixed team of specialists. The valuable interplay of ideas that results from the work of such a team will be especially useful in planning the operation of the full-scale plant.

Here, accidental factors exert their full effect. They may be seen, relatively uncomplicated by chemistry, in the operation of a steel-works, where most of the processes are purely physical.

The transmission of information in a digital computer can be circumscribed by instructions that simulate the irregularities of such a plant (TOCHER [8]). In a chemical plant, chemical reactivity introduces cause and effect sequences which must be disentangled before the plant can be run efficiently and before a full simulation is possible. This explains the emphasis already placed on simulating the chemical reacting system.

For a plant that has been built without that emphasis, the identification of such sequences is difficult. If they can be identified, "steepest ascent" procedures can again be used for process improvement, though, in this context, such procedures are better described by the term "evolutionary operation." Evolutionary operation involves planned perturbation of process variables on the main plant in order to nudge the plant up to conditions of optimum operation. In this work, too, simulation can help. One or two model evolutionary operations could usefully be tried out on the computer programme developed for simulating main plant operation. These trials will reveal snags in the proposed schemes and perhaps show the need to provide improved facilities, such as, for example, for more frequent product analyses. In a more advanced context, if the aim is to ensure semi-automatic application of evolutionary operation, many mock runs will need to be simulated to make sure that the plant is adequately instrumented and controlled. However, the greater the use made of simulation in the design sequence before the plant is built, the less should be the need for large-scale experimentation afterwards, and the easier it should be to plan such experimentation as becomes necessary.

CONCLUSIONS

The discipline of simulation makes sure that laboratory and semi-technical work aims at objectives truly relevant to plant operation and that no important chemical cause and effect sequence lies undetected. Simulation not only makes chemical reaction engineering more efficient, but also enlarges the role it can play in the total research and development effort. Reactor design is speeded up and made more efficient, and the reactor itself is more closely integrated into the complex pattern of the full-scale plant.

Many of the techniques that make simulation easier have been described for the first time within the last ten years. Their combined impact on chemical reaction engineering, it is suggested, could be considerable. Chemical reaction engineering ceases to be the prerogative of the specialist and becomes a central research function, carried out by mixed teams, who see the full-scale plant as an organism, the study of which is their prime task, and the scientific description of which, in its need of statistical assistance, is not wholly divorced from comparable studies of biological organisms.

REFERENCES

- [1] BATTERSBY A. *Chem. & Ind.* 1959 1488.
- [2] BONNOR J. S., MOORE J. F. and PYLE W. L. *Chem. Engng. Progr.* 1958 **54** 101.
- [3] BOX G. E. P. and WILSON K. B. *J. R. statis. Soc.* 1951 **13B** 1.
- [4] BOX G. E. P. and YEOLE P. V. *Biometrics* 1955 **11** 287.
- [5] GALER G. C. *Computer J.* 1959 **2** 145.
- [6] JOHNSTONE R. E. and THRING M. W. *Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering*, Mc-Graw Hill (1957).
- [7] PHISTER M. and GRABBE E. M. *Control Engng.* 1957 **4** 129.
- [8] YEOLE P. V., TOCHER K. D., JESSOP W. N. and MUSK F. I. *J. R. statis. Soc.* 1959.

DISCUSSION

Dr. Ir. J. G. VAN DE VUSSE: You probably may know that some years ago a process was developed by Shell for a new route in terephthalic acid manufacturing via the oxidation of di-isopropylbenzene. Both the oxidation step and the esterification of terephthalic acid were extensively investigated in laboratory work and in a semi-technical pilot plant*. For the oxidation a kinetic scheme was obtained, which is almost similar to the scheme you give under (1). For the esterification the same equations you are using were also found suitable by us. We too simulated the esterification unit in a mathematical model and you can imagine my surprise to see that you did about the same by making use of some of our experimental data. Perhaps I may tell you something of our experience, as there are quite some differences between your approach and ours.

1. The values of the equilibrium constants k'_1/k_1 and k'_2/k_2 were directly determined from careful analysis of the composition of an equilibrium mixture. The values found differ somewhat from your results. Unfortunately there was no time left after reading your preprint to check also the values of k_1 and k_2 with our data.
2. In our mathematical model we made use of an analogue computer. Instead of 5 differential equations only 2 are sufficient since the 3 other relations are found by addition and subtraction:

$$\begin{aligned}(I) + (III) + 2 \cdot (IV) &= 0 \\(II) + (III) + (IV) &= 0 \\(I) + (V) &= 0.\end{aligned}$$

We found in this way higher accuracy of the calculated values.

3. In our model we included recycle of unconverted terephthalic acid and monoester, since this also will be the case in an actual plant. The feed stream composition will change so that monoester in feed equals monoester in product.
Influence of M/T ratio, residence time and temperature were investigated.

4. We found that the conditions set by the separation units (recovery of MTM , MT and M) were so important that they mainly determined the conditions for the reactor. Hence, we did not see much sense in using the Box method; moreover, the economic optimum is rather flat.

Dr. YOULE: I should like to thank Dr. van de Vusse for his interesting contribution in support of the use of mathematical models. In particular, his use of an analogue computer is a useful contrast to our concentration on a digital machine. It is also valuable to be reminded of those factors which need to be considered alongside the reaction kinetics, such factors being the ease of working-up the reaction products, and, perhaps even more important, corrosion problems in materials of construction.

*Proceedings 5th World Petroleum Congress, New York 1959, Section Petrochemicals.

H4. Calcul des processus catalytiques dans les reacteurs industriels

G. K. BORESKOV et M. G. SLINKO

Institut de Chimie physique de Karpov, Moscou, U.R.S.S.

Résumé—On discute l'utilisation de machines électroniques pour le calcul des processus catalytiques hétérogènes. Pour les appareils à évacuation de chaleur intermédiaire on calcule la répartition des températures optima et des taux de transformation suivant les étages. On examine les limites du régime stable des appareils de contact.

Zusammenfassung—Es wurde die Verwendung elektronischer Rechenmaschinen zur Berechnung der heterogenen katalytischen Prozesse erörtert. Dabei wurde für Apparate mit zwischenzeitlichem Wärmeaustausch die Verteilung der optimalen Temperaturen und Umsetzungsgrade in den verschiedenen Stufen berechnet. Auch wurden die Grenzen des stabilen Bereichs der Kontaktapparate untersucht.

Abstract—A discussion is given on the application of electronic calculating machines used for the calculation of heterogeneous catalytic processes. The optimum distribution of the temperature and the degrees of transformation in the various stages is calculated for devices with intermediate heat removal. Furthermore, the limits of the stable range of operation of the contact apparatus are investigated.

LA VITESSE de déroulement des réactions catalytiques, hétérogènes dépend non seulement de la cinétique de la transformation chimique, mais aussi des processus du transfert de la matière et de la chaleur à l'intérieur de la zone de réaction. Bien que les lois des processus de transfert s'expriment par les équations de diffusion, par celles de la chaleur et par celles du transfert de convection, leur combinaison avec les équations de la cinétique chimique conduit à un système d'équations très complexe qui ne peut être résolu par voie analytique que dans certains cas les plus simples. Ceci rend la tâche du calcul des appareils de contact extrêmement difficile et amène dans beaucoup de cas à remplacer le calcul par l'essai empirique des appareils dont les dimensions augmentent graduellement.

De nouvelles possibilités dans ce domaine ont été données grâce à l'utilisation de calculatrices analogiques et numériques modernes. La gamme des problèmes qu'on peut résoudre assez exactement s'est considérablement étendue. La solution mathématique exacte permet dans certains cas de passer directement des résultats d'essai obtenus dans le laboratoire aux appareils industriels ou bien de réduire les étapes d'essai des prototypes aux dimensions intermédiaires ce qui aura pour effet

une diminution de la durée et du coût de la mise au point des appareils nouveaux.

L'autre résultat d'une portée pratique importante dû à l'utilisation des calculatrices électroniques est la création des dispositifs de régulation capables d'analyser la marche des processus catalytiques dans les appareils industriels d'évaluer l'activité du catalyseur dans les différentes parties de l'appareil pour déterminer et maintenir le régime le plus avantageux dans les conditions données.

Les calculatrices électroniques peuvent être utilisées également pour la solution du problème de stabilité du processus catalytique qui est bien important aussi bien pour les buts de la mise au point que pour la réalisation de la régulation automatique du fonctionnement des appareils de contact.

Dans le présent rapport nous nous proposons d'exposer en lignes générales quelques résultats de nos recherches dans le domaine du calcul et du modélage des appareils de contact.

I. CLASSEMENT DES APPAREILS DE CONTACT

Dans le schéma (Fig. 1) nous avons cherché à donner un classement des appareils de contact suivant la similitude des lois cinétiques, thermodynamiques, thermiques et hydrodynamiques, contrôlant le processus dans l'appareil.

Principes du classement	Processus de contact		
Domaine de régime cinétique	Domaine de la diffusion extérieure	Domaine de la cinétique chimique et de la diffusion interne	
Fonctions thermodynamiques	Réactions exothermiques irréversibles	Réactions exothermiques réversibles	Réactions endothermiques
Caractère de la réalisation du processus	Adiabatique	Avec échange de chaleur	
Mode de l'évacuation de chaleur	Echange de chaleur intermédiaire	Addition intermédiaire du gaz froid	Echange de chaleur interne
Etat du catalyseur	Fluidisé	Stationnaire	En mouvement

FIG. 1. Classement des appareils pour des réactions hétérogènes catalytiques.

Les deux premières caractéristiques concernant le processus catalytique tandis que les autres ont trait à la forme de sa réalisation. Les processus se déroulant dans le domaine de la cinétique chimique et de la diffusion interne sont considérés ensemble les lois cinétiques de leur déroulement étant similaires. En outre la plupart des processus catalytiques industriels se réalisent dans la zone intermédiaire entre la cinétique et la diffusion interne.

Le schéma sous-mentionné se borne des réactions des gaz en présence de catalyseurs solides. Il ne reflète qu'un nombre limité de caractéristiques étant à notre avis les plus essentielles pour le calcul des appareils.

II. RÉACTIONS EXOTHERMIQUES RÉVERSIBLES DANS LES APPAREILS À ÉVACUATION DE CHALEUR INTERMÉDIAIRE

Examinons à titre d'exemple le groupe de réactions exothermiques réversibles. Ce groupe s'étend sur des processus industriels importants tels que la synthèse d'ammoniac, l'oxydation du bioxyde de soufre, la conversion d'oxyde de carbone, la plupart des réactions d'hydratation, la synthèse de méthanol, l'hydratation des oléfines et autres.

Pour ces réactions le caractère de variations de la température optimum suivant la profondeur de la transformation (Fig. 2) avait été établi depuis

longtemps. Avec l'accroissement du degré de transformation la température optimum diminue. Ceci justifie l'utilité de l'évacuation de chaleur du système de réaction. La différence entre la température optimum et celle d'équilibre est déterminée par le rapport entre la chaleur et l'énergie d'activation de la réaction.

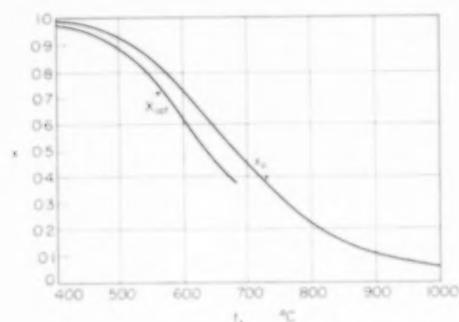


FIG. 2. Température optimum en fonction du degré de transformation pour les processus de l'oxydation du bioxyde du soufre dans le mélange gazeux de la composition initiale.

$$\Delta T = T_e - T_{opt} =$$

$$\frac{(2.3R/MQ_0)T_e^2 \lg[(E + MQ_0)/E]}{1 + (2.3R/MQ_0)T_e \lg[(E + MQ_0)/E]} \quad (1)$$

dans lequel

Q_0 = Chaleur de la réaction, rapportée à un mol de la substance réactive

E = Energie d'activation

M = Molécularité de la réaction qui est égale au nombre de mols entrant en réaction au cours de la transformation d'un complexe actif.

Les quantités nécessaires de catalyseur peuvent être calculées graphiquement si l'on connaît les lois cinétiques et le mode de l'évacuation de chaleur. A cette fin il y a intérêt à représenter l'équation cinétique sous la forme suivante:

$$\frac{dX}{d\tau} = Kf(X) \left(1 - \frac{\varphi(X)}{K_p} \right) \quad (2)$$

dans laquelle

X = Degré de transformation

τ = τ/τ_0 = Durée conventionnelle de contact

V = Volume de catalyseur

V_0 = Volume initial du mélange réactif en unité de temps

$\varphi(X)$ = Expression des lois de masses

K = Constante de vitesse

K_p = Constante de l'équilibre

$$\tau = \int_{X_0}^{X_k} \frac{dX}{Kf(X) \{1 - [\varphi(X)/K_p]\}} \quad (3)$$

Dans la Fig. 3 la durée de contact est égale à l'aire, délimitée par la courbe du processus, l'axe des abscisses et les ordonnées X_0 et X_k . Elle atteint sa valeur minimum lorsque la réaction se déroule suivant la courbe de température optimum qui est représentée par une enveloppe de la famille des isothermes (Fig. 3). [2]

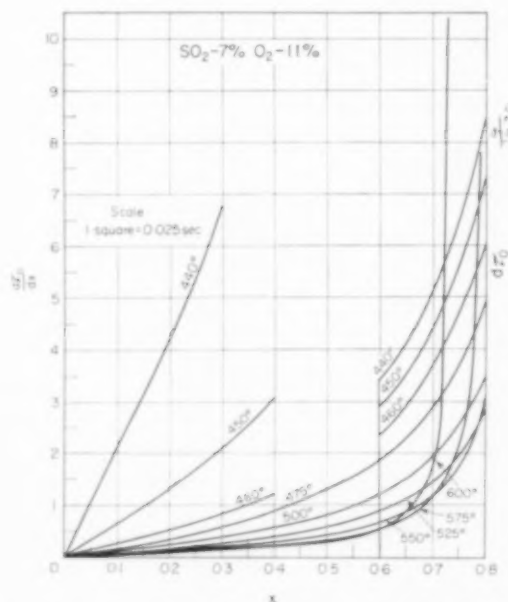


FIG. 3. Diagramme $(dr/dX) - x$ pour le calcul du temps de contact du processus de l'oxydation du bioxyde du soufre.

L'utilisation des calculatrices électroniques non seulement facilite ces calculs mais permet de résoudre des problèmes plus compliqués liés au choix d'une meilleure conception de l'appareil de contact.

Répartition des températures optimum et degré de transformation suivant les étapes pour les appareils à évacuation de chaleur intermédiaire

Lors de la mise au point des appareils de contact à couches multiples avec couches adiabatiques et refroidissement intermédiaire entre couche un problème se pose qui est celui du choix du degré de transformation des produits de départ et du régime thermique dans les différentes couches de catalyseur. Ce choix doit assurer l'intensité maximum du processus ce qui correspond à la quantité minimum du catalyseur chargé dans l'appareil au degré de transformation final et nombre d'étapes assignés. Soit à titre d'exemple un appareil de contact aux échangeurs intermédiaires pour l'obtention de l'acide sulfurique. La Fig. 4 donne le schéma technologique de principe de l'appareil. Le mélange

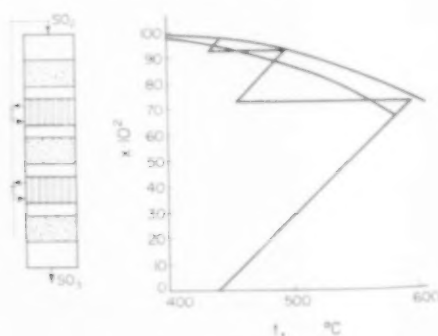


FIG. 4. Schéma de l'appareil de contact à échange de chaleur intermédiaire pour la fabrication de l'acide sulfurique et diagramme $t - X$.

réactif passe successivement par les couches de catalyseur et se refroidit dans les échangeurs de chaleur se trouvant entre ces couches. Présentons ce régime sur le diagramme $t - X$ dans lequel l'axe d'ordonnées correspond aux degrés de transformation, l'axe des abscisses étant réservé pour les températures. Les droites inclinées correspondent au déroulement adiabatique du processus dans les couches de catalyseur, tandis que le processus de refroidissement est représenté par les droites parallèles à l'axe des abscisses. Si l'on connaît le degré de transformation final et le nombre d'étapes assignés on peut par différents moyens répartir le changement du degré de transformation et celui des températures entre les différentes couches de catalyseur. La meilleure répartition des températures et des degrés de transformation doit répondre à la condition

$$V = \sum V_i = \text{minimum}$$

dans laquelle

V_i = Volume du catalyseur dans la couche i

V = Volume total du catalyseur dans la couche.

On peut volontairement faire varier la température initiale du gaz entrant dans la couche du catalyseur t_{10} et le degré final de transformation dans la couche X_{1K} . Conformément à la condition du minimum:

$$\begin{aligned} \delta v = & \frac{\partial v_1}{\partial X_{1K}} \delta X_{1K} + \frac{\partial v_1}{\partial t_{10}} \delta t_{10} + \frac{\partial v_2}{\partial X_{1K}} \delta X_{1K} + \\ & + \frac{\partial v_2}{\partial X_{2K}} \delta X_{2K} + \frac{\partial v_2}{\partial t_{20}} \delta t_{20} + \frac{\partial v_3}{\partial X_{2K}} \delta X_{2K} + \\ & + \frac{\partial v_3}{\partial X_{3K}} \delta X_{3K} + \frac{\partial v_3}{\partial t_{30}} \delta t_{30} + \dots + \\ & + \frac{\partial v_n}{\partial X_{n-1K}} \delta X_{n-1K} + \frac{\partial v_n}{\partial t_{n0}} \delta t_{n0} \end{aligned} \quad (5)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_1}{\partial X_{1K}} + \frac{\partial v_2}{\partial X_{1K}} &= \frac{\partial v_2}{\partial X_{2K}} + \frac{\partial v_3}{\partial X_{2K}} = \dots \\ &= \frac{\partial v_{n-1}}{\partial X_{n-1K}} + \frac{\partial v_n}{\partial X_{n-1K}} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial t_{10}} = \frac{\partial v_2}{\partial t_{20}} = \frac{\partial v_3}{\partial t_{30}} = \dots = \frac{\partial v_n}{\partial t_{n0}} = 0 \quad (7)$$

$2n - 1$ des équations déterminent $2n - 1$ des valeurs: $(n - 1)$ des valeurs X_{ik} et $n - 1$ des valeurs t_{i0} . Les températures après la couche de catalyseur t_{ik} peuvent être calculées suivant l'équation

$$t_{ik} - t_{i0} = \lambda(X_{ik} - X_{i0}) \quad (8)$$

Le volume du catalyseur dans chaque couche se calcule suivant l'équation:

$$v_i = V_i \tau_i = V_i \int_{X_{i-1K}}^{X_{iK}} \frac{d\tau}{dX} dX \quad (9)$$

dans laquelle

V_i = Volume du gaz à la seconde

τ_i = Durée conventionnelle du contact

$$\frac{d\tau}{dX} = \frac{2a}{K} \left(\frac{X}{X_p - X} \right)^{0.8} \frac{T}{(2b - aX) \cdot 273}$$

- a = Pourcentage initial de SO_2
 b = Pourcentage initial d'oxygène
 X_p = Degré de transformation d'équilibre
 K = Constante de vitesse

La solution de ces équations pour le mélange gazeux constitué par 7% SO_2 , 11% O_2 et 82% N_2 aux $n = 5$, $X_k = 0,97$, obtenue à la calculatrice électronique numérique $M - 20$ de l'Institut des mathématiques de la Section Sibérienne de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. sous la direction de l'académicien SOBOLEV est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Degrés optima de transformation du bioxyde du soufre

Etapas de contact	Température (°C)		Degrés de transformation
	A l'entrée	A la sortie	
1	440	594	0,732
2	486	519	0,889
3	464	474	0,937
4	453	457	0,956
5	435	438	0,97

Ces lois peuvent être également appliquées pour le choix du régime optimum des appareils de contact en service. Cependant si lors de la mise au point d'un nouvel appareil de contact le degré de transformation étant assigné il s'agit de rechercher la meilleure répartition du catalyseur, pour les appareils en service il faut calculer d'abord à la base des valeurs réelles du degré de transformation, celles de la température et celles du volume du catalyseur les constantes de vitesse de la réaction pour calculer ensuite le régime répondant au degré de transformation final le plus élevé. Dans ce cas nous ne pouvons modifier que les températures initiales du gaz devant les couches du catalyseur. De sorte que la condition du maximum du degré de transformation est déterminée par l'équation:

$$\frac{\partial X_{nk}}{\partial t_{i0}} = 0$$

dans laquelle

$$i = 1 \cdots n$$

(10)

La méthode analogue peut être appliquée pour le calcul du régime optimum des autres schémas technologiques. C'est ainsi qu'on assure parfois la régulation de la température devant les couches du catalyseur en y ajoutant du mélange réactif, froid (Fig. 5). Dans ce cas contrairement au cas précédent

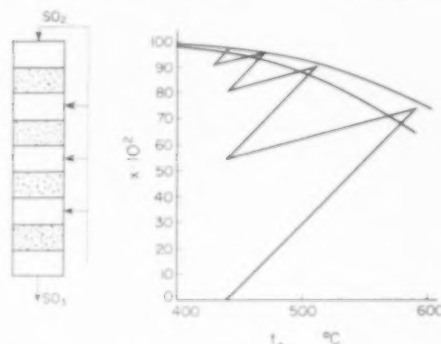


FIG. 5. Schéma de l'appareil de contact avec l'introduction du gaz froid pour la production de l'acide sulfurique et le diagramme $t - X$.

le degré de transformation devant la couche du catalyseur diminue après l'addition du mélange froid, tandis que le volume du gaz traversant cette couche augmente. Sur le diagramme $t - X$ les lignes correspondant au refroidissement du gaz entre les couches du catalyseur seront inclinées. Le choix du régime s'effectue, de même que pour les appareils à échangeurs de chaleur intermédiaires, par variations des températures initiales du gaz et de degrés de transformation finaux. Or, avec la variation de n'importe quelle température initiale du gaz devant la couche du catalyseur, la répartition du volume total du gaz entre les couches change. C'est pourquoi le volume du catalyseur dans chaque couche est fonction des températures initiales de toutes les couches de sorte que l'équation (7) du cas précédent se voit être remplacée par l'équation

$$\frac{\partial v}{\partial t_{i0}} = 0 \quad (i = 1, \cdots n) \quad (11)$$

dans laquelle

V = Volume total du catalyseur.

Après l'introduction du mélange réactif froid pour le refroidissement du gaz entre les couches ce gaz

froid réagit en présence des produits de réaction. Comme la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation du degré de transformation le volume de catalyseur nécessaire augmente brusquement par rapport au volume du catalyseur nécessaire pour les appareils à échangeurs de chaleur intermédiaires.

La méthode plus rationnelle par rapport à l'addition du gaz froid est celle de l'introduction d'un agent de réaction pour lequel la transformation complète n'est pas nécessaire. Dans les appareils de contact pour l'obtention de l'acide sulfurique on utilise à cette fin l'air froid (Fig. 6). Contrairement

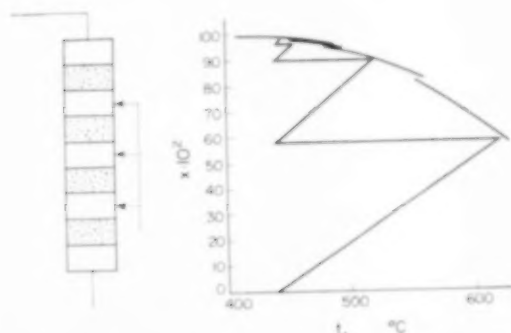


FIG. 6. Schéma de l'appareil de contact avec l'introduction du gaz froid pour la fabrication de l'acide sulfurique et le diagramme $t-X$.

aux cas précédents chaque addition de l'air froid dans l'appareil est suivie d'une diminution de la concentration du bioxyde de soufre ce qui conduit à une modification des degrés de transformation d'équilibre et de l'inclinaison de l'adiabate, caractérisant l'échauffement du gaz. Dans ce cas les lignes sur le diagramme $t-X$ qui correspondent au processus de refroidissement seront parallèles à l'axe des abscisses, tandis que l'angle d'inclinaison des adiabates accroîtra avec le passage par les couches successives. Les courbes de l'équilibre et des températures optima se déplaceront vers le haut le long de l'axe des ordonnées avec l'élévation du numéro de la couche. Les volumes de catalyseur peuvent être variés par la variation des températures initiales du gaz devant les couches de catalyseur et des valeurs du degré de transformation à la fin de chaque couche. De la condition du minimum du volume total de catalyseur découlent les équations:

$$\frac{\partial v_1}{\partial X_{1k}} + \frac{\partial v_2}{\partial X_{1k}} = \frac{\partial v_2}{\partial X_{2k}} + \frac{\partial v_3}{\partial X_{2k}} = \dots$$

$$= \frac{\partial v_{n-1}}{\partial X_{n-1k}} + \frac{\partial v_n}{\partial X_{n-1k}} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial(v_1 + \dots + v_n)}{\partial t_{10}} = \frac{\partial(v_2 + \dots + v_n)}{\partial t_{20}} = \dots$$

$$= \frac{\partial v_n}{\partial t_{n0}} = 0 \quad (13)$$

Ces équations sont complétées par d'autres pour déterminer le volume d'air ajouté, la concentration de mélanges réactifs, les degrés de transformation d'équilibre, la durée de contact et la température de gaz à la fin de chaque couche. Pour calculer le régime optimum d'un appareil de contact à cinq couches refroidi par air le nombre d'équations est de 31, si l'on connaît le degré de transformation initial et final, ainsi que le volume et la concentration initiaux. Avec les calculatrices électroniques numériques ces équations peuvent être résolues rapidement et en plusieurs variantes.

III. PROCESSUS EXOTHERMIQUES DANS LES APPAREILS A ECHANGE DE CHALEUR INTERNE

Lors de la mise au point des appareils de contact à échange de chaleur interne il faut assurer le régime de température optimum en longueur de la couche de catalyseur et supprimer les surchauffes dans les endroits les plus éloignés de la surface de refroidissement.

Les changements du degré de transformation et de la température sont déterminés par les équations de la balance de chaleur et de matière. Compte tenu du transfert longitudinal et radial de la matière et de la chaleur pour la couche stationnaire ces équations se présentent sous la forme suivante:

$$D_l \frac{\partial^2 X}{\partial l^2} - W \frac{\partial X}{\partial l} + D_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right) - \frac{Kf(Xt)}{C_0} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial l} - \frac{\lambda_l}{WC_e} \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \frac{\lambda_r}{WC_e} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - \frac{KQ_0 f(Xt)}{WC_e} = 0 \quad (14)$$

aux conditions de limite:

$$\alpha(T - T_w) = \lambda \text{ grad } T|_{r=R}$$

$$0 = D \text{ grad } C|_{r=R}$$

$$l=0; X=X_0; T=T_0$$

La solution de ces équations donne la répartition stationnaire de la température et du degré de transformation en hauteur et en rayon de tuyaux. Ceci permet de choisir le diamètre maximum admissible de tuyaux et de trouver le régime optimum assurant le plus haut degré de transformation à la température maximum admissible du catalyseur assignée. Cependant les équations (14) ne peuvent pas être résolues par voie analytique de sorte que pour déterminer la répartition des températures et des concentrations il faut procéder à l'intégration numérique approximative compliquée.

Les calculatrices électroniques permettent une solution exacte de ce système d'équations. L'utilisation de calculatrices électroniques analogiques est très utile pour l'évaluation des résultats d'essais dans de longues couches stationnaires ainsi que pour le modelage préalable du processus lors de la mise au point d'un nouvel appareil de contact. Dans les calculatrices analogiques les variables du degré sont représentées sous forme de tensions électriques variant dans le temps conformément au système d'équations assignés. L'enregistrement des variations de tensions dans le temps donne la solution du problème. Citons à titre d'exemple la solution du système d'équations (15) pour le processus d'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène dans la couche stationnaire compte non tenu du transfert de matière et de chaleur longitudinal et radial qui a été effectuée par KOPAÏ-GORA à l'Institut des techniques de calcul.

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dl} &= \Delta T_m \frac{dX}{dl} - \frac{T - T_c}{H} \\ \frac{dX}{dl} &= \kappa \frac{1 - X}{X} \end{aligned} \quad (15)$$

dans lesquelles:

- ΔT_m = Echauffement adiabatique du gaz à la transformation totale en fonction de la température à la suite des variations de la sélectivité
- H = $DWC_0/4\alpha$ Paramètre
- κ = Constante de la vitesse de réaction
- $\kappa(1 - X)/X$ = Equation cinétique établie par TIOMKINE avec ses collaborateurs [3]

- D = Diamètre du tuyau
- W = Vitesse linéaire du gaz
- C_0 = Concentration initiale de l'éthylène
- T_c = Température du liquide de refroidissement
- α = Coefficient de transmission de chaleur.

Les Figs. 7 et 8 donnent les résultats du calcul. La Fig. 7 reflète les variations de la température et

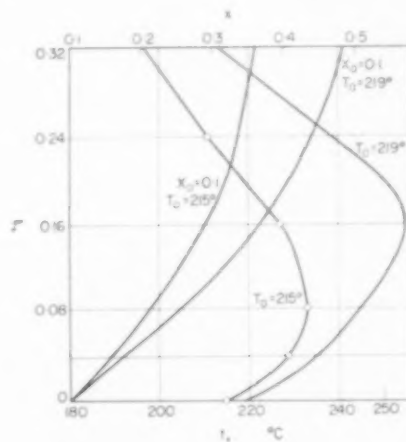


FIG. 7. Modification du degré de transformation et de la température le long du tube de contact aux températures initiales du gaz différentes.

du degré de transformation en longueur de la couche aux températures initiales du gaz différentes: la Fig. 8 donne les variations de la température en longueur de la couche aux conditions d'évacuation de chaleur différentes.

Pour les appareils de contact en service les calculatrices électroniques analogiques permettent de déterminer la valeur de l'activité du catalyseur dans l'appareil selon le régime thermique réel et le degré de transformation final et puis par les variations de la température du gaz initiale, de la température du refroidisseur et de la température admissible dans la couche du catalyseur on peut trouver une répartition des températures, qui permet d'obtenir le rendement maximum de l'appareil de contact.

L'utilisation des calculatrices analogiques est possible loin des conditions critiques car plus on s'approche de ces conditions plus l'exactitude de la solution baisse. L'utilisation des appareils à lit

fluidisé présente un grand intérêt pour des processus exothermiques. Ces appareils permettent d'intensifier l'évacuation de chaleur par la couche du catalyseur et par la surface de refroidissement ainsi que

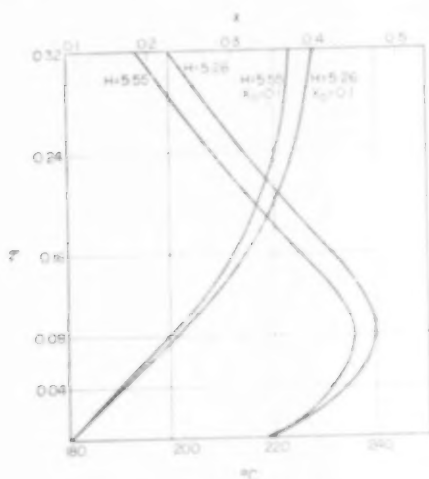


FIG. 8. Modification du degré de transformation et de la température le long du tube de contact aux conditions de l'évacuation de chaleur différentes.

d'utiliser plus complètement la surface intérieure des grains fines. Cependant le brassage longitudinal du mélange gazeux dans le lit fluidisé ainsi que l'infiltration d'une partie de gaz sous forme de bulles ont pour effet de diminuer la vitesse de réaction. L'influence nuisible des facteurs indiqués est évitée par l'utilisation des appareils à plusieurs étages. Le problème de la répartition la plus rationnelle du volume total du catalyseur entre les couches s'y pose également. Evidemment dans ce cas les degrés de transformation et les températures dans chaque couche doivent correspondre au régime optimum. Si le rapport entre la hauteur d'une couche et le diamètre de l'appareil n'est pas élevé le brassage longitudinal peut être complet et le volume du catalyseur dans la couche i sera déterminé par l'expression:

$$v_i = v_{gi} \tau_i = \left(\frac{dT}{dX} \right)_{X=X_i} (X_{iK} - X_{i-1K}) V_{gi} \quad (16)$$

dans laquelle $(dT/dX)X = X_i$ = Valeur inverse de la vitesse de réaction chimique à la température optimum qui correspond au degré de transforma-

tion X_i . Le degré de transformation final est assigné. Les degrés de transformation dans les autres couches sont déterminés par la condition du minimum de la durée de contact sommaire par la variation du degré de transformation dans chaque couche suivi du changement simultané de la température conformément au régime optimum:

$$\left(\frac{\partial \tau_1}{\partial X_1} \right)_{opt.} + \left(\frac{\partial \tau_2}{\partial X_1} \right)_{opt.} = \dots = \left(\frac{\partial \tau_{n-1}}{\partial X_{n-1}} \right)_{opt.} + \left(\frac{\partial \tau_n}{\partial X_{n-1}} \right)_{opt.} = 0 \quad (17)$$

où

$(\partial \tau_i / \partial X_i)_{opt.}$ = Dérivée de la durée de contact dans la couche i conformément au régime de température optimum

$(\partial \tau_i / \partial X_{i-1})_{opt.}$ = Dérivée de la durée de contact dans la couche i selon le degré de transformation dans la couche précédente conformément au régime de température optimum.

Cette méthode de calcul de la répartition du volume du catalyseur dans les différents étages de l'appareil avec une couche en suspension est applicable également pour des processus endothermiques, la différence n'ayant lieu que pour le choix du régime thermique. Pour une réaction du premier ordre freinée par le produit lors du processus exothermique la répartition optimum du degré de transformation dans les couches répond au rapport: [4]

$$X_i = 1 - (1 - X_n)^{1/n} \quad (18)$$

tandis que le volume du catalyseur dans chaque couche accroît proportionnellement au degré de transformation

$$v_1 : v_2 : \dots : v_n = X_1 : X_2 : \dots : X_n \quad (19)$$

où n = Nombre total de couches

i = Numéro de la couche

IV. LIMITES DU RÉGIME STABLE DES APPAREILS DE CONTACT

Lors de la mise au point des appareils de contact et de la détermination des conditions optima avec

la régulation automatique il est bien important d'établir la stabilité du régime de l'appareil de contact.

Le régime d'un appareil de contact est dit stable si les écarts de ce régime dus aux perturbations disparaissent d'eux-mêmes après la suppression de ces perturbations. Soit un régime stationnaire se caractérisant par une répartition des températures et des concentrations exprimée par les fonctions:

$$T = T_s(XYZ) \text{ et } C = C_s(XYZ)$$

Si les écarts dus aux perturbations apparaissent et le nouvel état s'exprime par les fonctions

$$T(XYZv) = T_s(XYZ) + E_1(XYZv)$$

$$C(XYZv) = C_s(XYZ) + E_2(XYZv)$$

Le régime initial est dit stable si, après la suppression des perturbations les valeurs E_1 et E_2 quelles que petites qu'elles soient tendent au zéro au $v \rightarrow \infty$.

La cause de l'instabilité éventuelle du régime des appareils de contact est l'accélération rapide des réactions avec l'augmentation de température. C'est pourquoi dans le cas des réactions exothermiques toute perturbation accélérant la réaction conduit à la hausse de la température, et, en conséquence à l'accélération encore plus prononcée de la réaction.

La stabilité n'est possible que si avec la hausse de la température l'évacuation de chaleur accroîtra plus rapidement que le dégagement de chaleur dû à la réaction, c'est-à-dire si

$$\frac{dQ_h}{dT} > \frac{dQ_R}{dT} \quad (20)$$

Si dessus nous donnerons une déduction plus exacte de cette condition. Dans le cas des réactions endothermiques tout état stationnaire est stable. Pour les réactions de catalyse hétérogène les processus de l'évacuation de chaleur comportent les phases suivantes:

1. Transfert de chaleur à l'intérieur des grains du catalyseur vers leur surface extérieure.
2. Transmission de chaleur de la surface extérieure des grains au flux du mélange réactif.
3. Transfert de chaleur à l'intérieur de la couche granuleuse du catalyseur à la surface de l'évacuation de chaleur.

4. Transmission de chaleur de la surface de la couche du catalyseur aux substances de refroidissement.

Pour déterminer les conditions critiques déterminant les limites du régime stable il faut appliquer l'inégalité (20) à chaque phase sous-mentionnée.

Examinons à titre d'exemple les conditions de stabilité du processus dans un lit fluidisé. Si la dimension des grains est faible c'est la transmission de chaleur à l'agent de refroidissement qui constitue la condition déterminante pour la stabilité (phase 4).

Les variations de la concentration et de la température dans une couche du catalyseur à l'état non-stationnaire sont décrites par les équations de la balance de chaleur et de matière:

$$\frac{dC}{dv} = \frac{V_g}{V_k} (C_0 - C) - Kf(C) = \varphi(C, T) \quad (21)$$

$$\frac{dT}{dv} = \frac{Kf(C)Q_0}{C_e} - \frac{\alpha S(T - T_0)}{v_k C_e} - \frac{V_g C_e (T - T_{0g})}{V_k C_e} = \psi(C, T) \quad (22)$$

dans lesquelles

- v = Temps astronomique
- V_k = Volume du lit fluidisé
- V_g = Volume du mélange gazeux entrant dans l'appareil de contact
- C = Concentration de la substance de réaction dans la couche
- C_0 = Concentration initiale de la matière de réaction
- C_e = Capacité thermique totale de l'unité de volume de la couche du catalyseur
- C_v = Capacité thermique de l'unité de volume du mélange de réaction
- Q = Effet thermique de la réaction
- T_0 = Température du refroidisseur
- T_{0g} = Température du gaz entrant dans la couche du catalyseur.

L'analyse de la stabilité du régime consiste en une étude des variations des solutions des équations différentielles avec l'augmentation de la durée du contact. Cette tâche est analogue à l'analyse de la stabilité du mouvement dans la mécanique où elle peut être résolue par la méthode LIAPOUNOV [5]. Cette méthode pour analyse de la stabilité des réacteurs homogènes a été appliquée par BILOUS et AMUNDSON [6].

Les variations des écarts de concentrations et de températures par rapport à l'état stationnaire en unité de temps s'exprime par les équations différentielles avec une précision de négligeables du deuxième ordre.

$$\frac{d}{dv}(C - C_s) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial C}\right)_{C=C_s}(C - C_s) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{T=T_s}(T - T_s) \quad (23)$$

$$\frac{d}{dv}(T - T_s) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial C}\right)_{C=C_s}(C - C_s) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=T_s}(T - T_s) \quad (24)$$

dans lesquelles C_s et T_s sont respectivement la température et la concentration à l'état stationnaire. La solution générale de ces équations est représentée par:

$$C - C_s = A_1 \exp(\gamma_1 v) + A_2 \exp(\gamma_2 v)$$

$$T - T_s = B_1 \exp(\gamma_1 v) + B_2 \exp(\gamma_2 v)$$

dans lesquelles γ_1 et γ_2 sont les racines de l'équation caractéristique (25) du système des équations (23) et (24)

$$\gamma^2 - \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial C}\right)_{C=C_s} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=T_s} \right] \gamma + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial C}\right)_{C=C_s} \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=T_s} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial C}\right)_{C=C_s} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{T=T_s} = 0 \quad (25)$$

Si les valeurs γ_1 et γ_2 sont négatives matérielles ou complexes avec une partie matérielle négative les écarts diminuent dans le temps et le régime sera stable. Si ces conditions ne sont pas accomplies les écarts s'accroîtront dans le temps.

Les index seront négatifs, si

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial C}\right)_{C=C_s} \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=T_s} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial C}\right)_{C=C_s} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{T=T_s} = l > 0 \quad (26)$$

(première condition)

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial C}\right)_{C=C_s} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=T_s} = m < 0 \quad (27)$$

(deuxième condition)

En donnant aux variables de l'équation (26) de la première condition leurs valeurs réelles nous aurons: [7]

$$\frac{Q_R}{\alpha S + V_g C_v} < \frac{RT^2}{E} \left\{ 1 + (C_0 - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \right\} \quad (28)$$

Il n'est pas difficile de prouver que cette inégalité est équivalente à l'inégalité (20). En effet,

$$Q_h = \alpha S(T - T_0) - V_g C_v(T - T_{0g})$$

$$\alpha S + V_g C_v = \frac{dQ_h}{dT} \quad (29)$$

d'où

$$Q_R = Kf(C)V_k Q_0$$

$$\frac{dQ_R}{dT} = \frac{Q_R E}{RT^2} + K \frac{\partial f(C)}{\partial C} \frac{dC}{dT} v_k Q_0$$

$$= \frac{Q_R E}{RT^2} - (C_0 - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \frac{dQ_h}{dT}$$

$$\frac{Q_R E}{RT^2} = \frac{dQ_R}{dT} + (C_0 - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \frac{dQ_h}{dT} \quad (30)$$

En introduisant dans l'inégalité (28) les expressions (29) et (30) nous obtiendrons:

$$\frac{dQ_R}{dT} < \frac{dQ_h}{dT}$$

A l'état stationnaire la quantité de chaleur évacuée Q_h est égale à la quantité de chaleur dégagée Q_R

$$Q_R = Q_h = \alpha S(T - T_0) + V_g C_v(T - T_{0g}) \quad (31)$$

Si $T_0 = T_{0g}$ l'inégalité (28) peut prendre la forme de:

$$T - T_0 < \frac{RT^2}{E} \left\{ 1 + (C_0 - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \right\} \quad (32)$$

En conséquence, pour assurer la stabilité du régime thermique des appareils de contact à un lit fluidisé et à l'évacuation de chaleur par une surface de refroidissement il faut que la différence des températures entre le catalyseur et l'agent refroidisseur soit inférieure à une certaine valeur critique dépendant de la profondeur de transformation, de la température et des caractéristiques cinétiques de la réaction.

Une transformation analogue permet d'exprimer la deuxième condition de l'inégalité (27) sous forme de

$$\frac{dQ_h}{dT} > \frac{Q_R}{RT^2/E} - V_g C_g \left\{ 1 + (C_0 - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \right\} \quad (33)$$

Si la première condition est réalisée et la deuxième ne l'est pas, des écarts de température et de concentration apparaissent qui interrompent le régime.

Or, dans un lit fluidisé la valeur de capacité thermique d'une unité du volume réactif C_g est élevée; de sorte que l'inégalité (33) pour tous les cas pratiques se réalise toujours. Les variations de températures et de concentrations dans la couche n'apparaissent pas, grâce à une haute inertie thermique de la couche. C'est pourquoi nous supposons que pour les processus de contact la condition $dQ_R/dT < dQ_h/dT$ est non seulement nécessaire mais aussi suffisante.

Cette méthode de détermination des limites du régime stable peut être appliquée également au processus de l'évacuation de chaleur de la surface extérieure des grains du catalyseur au flux gazeux.

Dans ce cas la stabilité est assurée si on réalise l'inégalité

$$T - T_g < \frac{RT_g^2}{E} \left\{ 1 + (C_g - C) \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \right\} \quad (34)$$

dans laquelle

T = Température de la surface du catalyseur

T_g = Température du flux gazeux

C = Concentration de la substance près de la surface du catalyseur

C_g = Concentration de la substance de réaction dans le flux gazeux.

C'est ainsi, par exemple, pour la réaction du premier ordre $f(C) = C$

$$T - T_g < \frac{RT_g^2}{E} \frac{C_g}{C} \quad (35)$$

Dans le domaine cinétique si les valeurs de concentration dans le flux gazeux et à la surface sont proches entre elles $C_g = C$, la différence des températures entre la surface du catalyseur et le gaz doit être inférieure à RT_g^2/E .

Dans le domaine de la diffusion extérieure C devient sensiblement inférieure à C_g de sorte que l'inégalité (35) se réalise toujours; c'est-à-dire le régime de la diffusion extérieure reste stable même en cas des grandes différences des températures entre la surface des grains du catalyseur et le flux gazeux.

Pour l'étude des cas intermédiaires et par conséquent pour la détermination des limites de stabilité l'équation (34) n'est pas appropriée car elle contient les valeurs de la température de surface et de la concentration de substance qui sont inconnues. Pour déterminer ces valeurs il faut résoudre le système des équations de la balance de matière et de chaleur

$$\beta(C_g - C) = Kf(C) \quad (36)$$

$$\alpha(T - T_g) = Kf(C)Q_0 \quad (37)$$

Ayant déterminé de (36) la concentration de la substance de réaction à la surface

$$C = \varphi(C_g \cdot \beta/K)$$

nous mettons cette valeur dans (37) d'où nous obtiendrons

$$\alpha(T - T_g) = Kf \left[\varphi \left(C_g \cdot \frac{\beta}{K} \right) \right] Q_0 \quad (38)$$

ou dans la forme non-dimensionnelle

$$\alpha \theta \frac{RT_g^2}{E} = K(T_g) \exp \left(\frac{\theta}{\theta b_0 + 1} \right) f \left[\varphi \left(C_g \cdot \frac{\beta}{K} \right) \right] Q_0 \quad (39)$$

où

$K(T_g)$ = Constante de vitesse à la température T_g

θ = Température non-dimensionnelle

$$\frac{T - T_g}{RT_g^2/E}$$

$$b_0 = \frac{RT_g}{E}$$

Pour rendre l'analyse et la solution graphique de l'équation (39) plus faciles on peut les présenter sous forme de

$$\frac{Q_h}{Q_R} = \frac{\alpha RT_g^2}{EK(T_g)Q_0} \psi(\theta) \quad (40)$$

où

 Q_h = Chaleur évacuée Q_R = Chaleur dégagée lors de la réaction

$$\psi(\theta) = \frac{\theta \exp[-\theta/(\theta b_0 + 1)]}{f\{\phi[C_\theta \cdot \beta/K]\}}$$

Si l'on fait la différenciation des parties gauche et droite de l'équation (40) par θ admettant que $Q_h = Q_R$ on obtient:

$$\frac{\{(dQ_h/dT) - (dQ_R/dT)\}(dT/d\theta)}{Q_R} = \frac{\alpha RT_g^2}{EK(T_g)Q_0} \frac{d\psi}{d\theta}$$

Conformément à la détermination θ ,

$$\frac{dT}{dQ} = \frac{RT_g^2}{E}$$

$$\frac{dQ_h}{dT} - \frac{dQ_R}{dT} = \frac{\alpha Q_R}{K(T_g)Q_0} \frac{d\psi}{d\theta} \quad (41)$$

Si $\psi(\theta)$ accroît de façon monotone $d\psi/d\theta > 0$ et la condition de stabilité est réalisée

$$\frac{dQ_h}{dT} - \frac{dQ_R}{dT} > 0$$

La zone des régimes instables correspond à la valeur négative de $d\psi/d\theta$. Les moments du passage de la zone des solutions stables à celle des solutions instables et *vice versa* sont déterminés de la condition $d\psi/d\theta = 0$.

La Fig. 9 donne à titre d'exemple le diagramme

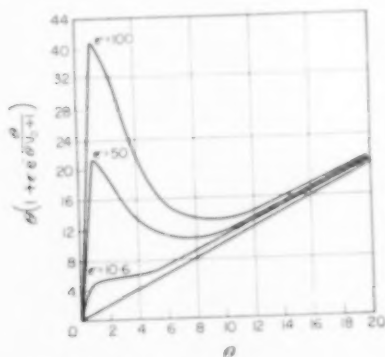


Fig. 9. Graphique de la fonction $\theta\{\epsilon \exp[-\theta/(\theta b_0 + 1)] + 1\}$.

de la fonction pour l'équation cinétique du premier ordre au $b_0 = 0,063$

$$\psi_1(\theta) = \theta\{\epsilon \exp[-\theta/(\theta b_0 + 1)] + 1\} = \Delta\theta_m \quad (42)$$

dans laquelle

$$\Delta\theta_m = \frac{Q_0 C_0}{C_v(RT_g^2/E)} \quad \text{Paramètre non dimensionnel — le réchauffement adiabatique du mélange gazeux lors de la transformation totale}$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{K(T_g)} \quad \text{Rapport entre le coefficient du transfert de masse et la constante de vitesse de la réaction à la température } T_g.$$

Suivant le paramètre ϵ la fonction $\psi_1(\theta)$ peut être soit monotone soit avoir un seul point maximum et un seul point minimum. La Fig. 10 donne le

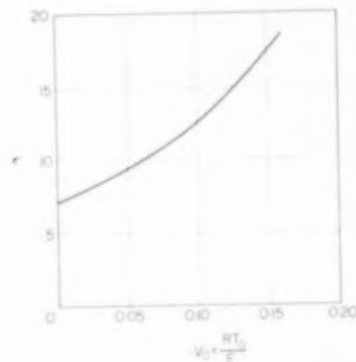


Fig. 10. Valeurs critiques du paramètre E en fonction de $b_0 = RT_g/E$.

diagramme des valeurs ϵ en fonction du paramètre b_0 , au-dessous desquelles la fonction $\psi_1(\theta)$ est monotone. Les courbes de la Fig. 9 pour le paramètre $\epsilon < 10,6$ sont monotones, tandis que pour le paramètre $\epsilon > 10,6$ elles possèdent un seul point maximum et un seul point minimum. Ceci signifie que l'équation (42) peut avoir soit une seule soit trois solutions suivant les valeurs des paramètres $\Delta\theta_m$ et ϵ .

Une seule solution répond toujours à un régime stable. Ce régime peut se situer dans le domaine de la diffusion extérieure dans le domaine cinétique ou dans le domaine intermédiaire entre les deux.

Les conditions critiques n'ont pas lieu. S'il existe trois solutions, nous avons deux régimes stables: l'un correspondant au domaine cinétique, l'autre à celui de la diffusion extérieure. La troisième solution qui répond aux valeurs négatives $d\psi/d\theta$ correspond à un régime instable qui passe soit dans le domaine de la diffusion extérieure soit dans le domaine cinétique. Le passage d'un domaine à l'autre s'effectue par saccades. Les valeurs critiques des paramètres $\Delta\theta_m$ et ϵ_1 qui correspondent au passage du domaine cinétique dans celui de la diffusion extérieure et inversement sont déterminées sur la base des conditions de la tangence des lignes représentant la fonction $\psi_1(\theta)$ avec la droite parallèle à l'axe des abscisses $\Delta\theta_m = \text{const.}$ qui a lieu au point du maximum (passage direct) soit au point du minimum (passage inverse).

Les conditions critiques pour les autres réactions peuvent être déterminées par une méthode pareille. Les calculatrices électroniques numériques permettent de calculer avec une grande précision les valeurs critiques des paramètres pour les réactions dont la vitesse est décrite par des équations plus compliquées.

Comme on l'a déjà dit les calculatrices électroniques numériques permettent de trouver une solution exacte de l'équation de la conductibilité de chaleur et de déterminer la différence maximum admissible des températures ou l'échauffement critique pour les appareils à échange de chaleur interne. La solution numérique de ce problème pour une réaction de l'ordre zéro pour un cylindre d'une longueur interminable et pour un récipient sphérique a été trouvée par FRANC-KAMENETSKI [8]. Pour la stabilité du régime il faut que la différence maximum des températures entre le centre du tube et sa circonférence ne soit pas inférieure à $1,37 RT_0^2/E$ et la différence entre le centre du grain et la surface ne devant pas être inférieure à $1,6 RT_0^2/E$ où T_0 est respectivement la température de la surface du tube et celle de la surface extérieure du grain.

CONCLUSIONS

Les problèmes et les exemples cités ne constituent qu'une faible partie du domaine de l'utilisation des calculatrices électroniques pour le calcul des processus de contact. Les calculatrices électroniques

permettent de résoudre les problèmes plus compliqués liés aux processus catalytiques. Parmi ces problèmes il faut citer en premier lieu les processus à plusieurs étapes qui comprennent une série de réactions parallèles et successives. Dans ce cas le choix des conditions optima est conditionné non seulement par la vitesse maximum mais aussi par la sélectivité de processus exigée. La solution des problèmes non stationnaires est aussi possible par exemple: le déroulement du processus catalytique à une baisse brusque de l'activité du catalyseur et la détermination des processus transitoires à l'état stationnaire. Les calculatrices électroniques permettent de calculer rapidement un grand nombre de variantes de réalisation des processus de contact faisant varier les conditions initiales et finales pour en choisir la plus intéressante. Pour réaliser ces possibilités il est nécessaire d'étudier avec plus de précision la cinétique des processus industriels de contact dans une large gamme de températures et de concentrations des réactions secondaires. Ceci permettra de résoudre le problème principal pour la mise au point des appareils de contact qui est celui de la création des appareils industriels en se basant seulement sur les données des recherches de laboratoire et évitant le stade des essais sur de grandes installations et installations pilotes.

NOTATION

SIGNIFICATION DES SYMBOLES

- a = Pourcentage initial du bioxyde de soufre
- A et B = Constantes lors de l'intégration
- b = Pourcentage initial de l'oxygène
- b_0 = Paramètre RT_0/E
- C_0 = Concentration initiale de la substance réagissante
- C = Concentration de la substance réagissante dans l'appareil
- C_s = Concentration de la substance réagissante à l'état stationnaire
- C_e = Capacité thermique de la couche du catalyseur
- C_v = Capacité thermique de l'unité de volume du mélange de réaction
- D = Diamètre de tube de contact
- D_r = Coefficient radial de la diffusion
- D_l = Coefficient longitudinal de la diffusion
- H = Paramètre
- i = Numéro de la couche
- K = Constante de vitesse
- K_p = Constante d'équilibre
- l, m = Constantes

M = Caractère moléculaire de la réaction	V = Volume du catalyseur
Q_0 = Chaleur de la réaction	W = Vitesse linéaire du gaz
Q_R = Chaleur dégagée lors de la réaction	X = Degré de transformation
Q_h = Chaleur évacuée	X_p = Degré de transformation d'équilibre
R = Constante de gaz	X_0 = Degré initial de transformation
r = Rayon du tube de contact	X_k = Degré final de transformation
S = Surface du refroidissement	α = Coefficient du transfert de chaleur
ΔT_m = Réchauffement du mélange gazeux lors du processus adiabatique et la transformation complète	β = Coefficient du transfert de masse
T, t = Température dans la couche du catalyseur	γ_1, γ_2 = Racines de l'équation caractéristique
T_0 = Température de l'agent refroidisseur	$\Delta \theta_m$ = Échauffement du mélange gazeux lors du processus adiabatique et la transformation complète
T_{0g} = Température initiale du gaz	τ = Temps astronomique
T_g = Température du gaz	β, K = Paramètres
T_e = Température à l'état d'équilibre	κ = Constante de vitesse
T_{opt} = Température optimum	λ = Thermoconductibilité
V_0 = Volume initial du mélange gazeux	τ = La durée du contact conventionnelle

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BORESKOV G. et SLINKO M. *Zh. prikl. khim.* 1943 **16** 377.
- [2] BORESKOV G. *La Catalyse dans la Fabrication de l'Acide Sulfurique*. Goskhimizdat, Moskva 1954.
- [3] KOURILENKO A., KOULKOVA N., RYBAKOVA N. et TIOMKINA M. *Zh. fiz. khim.* 1958 **32** 797, 1043.
- [4] BORESKOV G. et SLINKO M. *L'industr. chim.* 1957 **6** 321.
- [5] LIAPOUNOV A. *Problème Générale de la Stabilité du Mouvement*. Princeton, 1947.
- [6] BILOUS O. et AMUNDSON N. *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1955 **1** 513.
- [7] SLINKO M. *Cinet. Catal.* 1960 **1**. (En imprimerie.)
- [8] FRANK-KAMÉNETSKI D. *Diffusion et Transmission de Chaleur dans la Cinétique Chimique*. Aakdemia nauk SSSR, Moskva 1947.

DISCUSSION

Ir. W. J. BEEK: You have shown us that there are two conditions for the stability of an autothermic reactor. This result is similar to that which VAN HEERDEN and HOFTYZER have reported in the preceding and in the present symposium. Their first condition shows very clearly its physical sense. The second, however, found by a purely analytical investigation, lacks the clarity of a physical representation.

My question emerges from the fact that at first sight your solution is the result of a more physical way of reasoning than those of the above-mentioned authors.

Would you please paraphrase the physical sense of the two conditions?

Prof. BORESKOV: In the general case the physical sense of the first condition is: when the temperature rises the output of heat by reaction must rise slower than the removal of heat from the reactor.

The physical sense of the second condition is less obvious. It means that if you do not comply with this condition the values of temperatures and concentrations tend to oscillate with increasing amplitudes. It is very important for a homogeneous reactor. In our case, however, the heat capacity of the catalyst so increases the total heat capacity of the system that oscillations are impossible. Therefore in this case the first condition is not only necessary but sufficient.

D. KÖRF: Quelle est la fonction $f(\theta)$ (Fig. 9), et est-ce que cette fonction a une signification physique? Selon moi θ et $f(\theta)$ sont interdépendantes; alors quelle signification ont ces courbes et comment y peut-on conclure à stabilité ou instabilité du réacteur?

Mr. SLINKO: Equation $\Delta\theta_m = f(\theta)$, where $\Delta\theta_m = \theta_0 C_0 E / C_r R T_0^2$ is a parameter equal to the adiabatic rise of temperature of the gas mixture under total conversion and $f(\theta) = \theta \{1 + \epsilon \exp[-\theta/(\theta b_0 + 1)]\}$, defines the values of temperature in dimensionless form in the stationary state. If there are three roots of the equation $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ and $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$, the states corresponding to temperatures θ_1 and θ_3 are stable, and, to θ_2 , unstable.

If there is only one solution, the corresponding state is always stable.

Dr. S. KRUYER: In the case of SO_2 oxidation the cooling between the successive catalyst layers may be done either by external cooling or by introducing as a by-pass one of the reaction components, viz. SO_2 or air. Does it follow from your calculation what gives the better yields, introduction of air, or introduction of SO_2 between the successive layers of catalyst?

Prof. BORESKOV: The optimum conditions of reversible exothermic reactions correspond to reducing temperature along the layer of catalyst. If you have a multi-staged reactor it is therefore necessary to remove heat between layers of catalyst. The heat exchange between layers can be replaced by addition of cold reactive mixture. This, however, leads to a decrease of the reaction rate because the gas fed in later on reacts under unfavourable conditions. As a consequence of the conditions it is also possible to use for cooling purposes only one component, the full conversion of which is not necessary. Thus in the case of oxidation of SO_2 we do not use the reactive mixture but air added as a coolant.

VOL.
14
1961

SESSION I
REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN
FLUID AND SOLID (I)

Chairman : Prof. Dr. K. SCHOENEMANN

Secretary : Dr. Ir. A. P. OELE

VOL.
14
1961

II. Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids

The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide

S. G. TERJESEN, O. ERGA, G. THORSEN and A. VE

The Technical University of Norway, Chemical Engineering Laboratory,
Trondheim, Norway

Abstract—The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of powdered calcium carbonate (calcite) with aqueous carbon dioxide has been studied. It has been shown that in the presence of the inhibitors the reaction approaches an apparent equilibrium state, very different from the real one. The rates of reaction have been correlated by the empirical formulae

$$r = k' \left(c^*_{\text{real}} - c \frac{c^*_{\text{real}}}{c^*_{\text{app}}} \right)$$

where c^* represents the real or apparent equilibrium concentration of calcium ions. The effectiveness of metal ions as inhibitors increases with decreasing solubilities of the metal carbonates. The inhibitors are effective in concentrations below 10^{-6} mole/l. with only 5 per cent or less of the calcite surface covered by metal salt. The fraction of the surface covered appears to decrease towards zero when the real equilibrium is approached.

Interference with the growth steps on the crystal faces is not a likely explanation of the inhibitory effect, and it is suggested that the adsorbed inhibitors increase the surface concentration of carbonate ions and thereby increase the rate of the reverse reaction. A kinetic equation developed on this basis agreed reasonably well with the observations.

The proposed theory indicates that this type of inhibition might be a general phenomenon likely to occur whenever an ionic crystal is being dissolved in a liquid containing metal ions which form less soluble salts with the anion of the crystal than the cation, provided the reaction is not diffusion controlled.

Résumé—On a étudié l'effet inhibiteur des ions métalliques sur la formation de bicarbonate de calcium par réaction de carbonate de calcium pulvérulent (calcite) avec du bioxyde de carbone aqueux. On a trouvé qu'en présence des inhibiteurs, la réaction approche d'un état d'équilibre apparent, qui diffère beaucoup de l'état d'équilibre réel. Les vitesses de réaction ont été mises en corrélation par la formule empirique:

$$r = k' \left(c^*_{\text{réel}} - c \frac{c^*_{\text{réel}}}{c^*_{\text{apparent}}} \right)$$

où c^* représente la concentration d'équilibre réel ou apparent en ions de calcium. L'efficacité des ions métalliques en tant qu'inhibiteurs augmente avec la diminution de la solubilité des carbonates de métal. Les inhibiteurs sont efficaces en concentrations inférieures à 10^{-6} mole/l., pour lesquelles tout au plus 5 pour cent de la surface de calcite est couverte de sel métallique. La partie couverte de la surface semble se réduire vers zéro quand la réaction approche de l'équilibre réel.

L'influence des phases d'accroissement des faces de cristal n'est pas une explication acceptable de l'effet inhibiteur et on suppose que les inhibiteurs adsorbés augmentent la concentration superficielle des ions de carbonate et, en même temps, la vitesse de la réaction inverse. Une équation cinétique établie à base de cette supposition correspondait assez bien aux constatations faites.

Selon la théorie proposée, un tel effet inhibiteur pourrait être un phénomène courant qui se produit probablement toutes les fois qu'un cristal d'ions est dissous dans un liquide contenant des ions métalliques qui forment avec l'anion du cristal des sels moins solubles que ceux formés par le cation, pourvu que la réaction ne soit pas réglée par la diffusion.

Zusammenfassung—Die hemmende Wirkung von Metallionen auf die Bildung von Calciumbicarbonat durch Reaktion pulverförmigen Calciumcarbonats (Kalkspat) mit wässrigem Kohlendioxyd wurde untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Reaktion in Anwesenheit der Inhibitoren einer scheinbaren Gleichgewichtslage nähert, die sich wesentlich von der wirklichen Gleichgewichtslage unterscheidet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten konnten mit Hilfe der Formel:

$$r = k \left(c^{\circ} \text{wirklich} - c \frac{c^{\circ} \text{wirklich}}{c^{\circ} \text{scheinbar}} \right)$$

korreliert werden. In dieser Formel stellt c° die wirkliche oder scheinbare Gleichgewichtskonzentration an Calciumionen dar. Die hemmende Wirkung von Metallionen nimmt zu, je nachdem die Löslichkeit der Metallcarbonate geringer wird. Die Inhibitoren sind sehr wirksam bei Konzentrationen von unter 10^{-6} Mol/l., wenn nur 5 Prozent der Kalkspatoberfläche oder noch geringer mit Metallsalz überdeckt ist. Anscheinend nimmt derjenige Teil der Oberfläche, der von Metallsalz überdeckt ist, bis zu Null ab, wenn die wirkliche Gleichgewichtslage erreicht ist.

Der Einfluss auf die Wachstumsphasen der Kristallflächen bietet keine glaubwürdige Erklärung der hemmenden Wirkung, und es wurde angenommen, dass die adsorbierten Inhibitoren eine Steigerung der Oberflächenkonzentration von Carbonationen und damit eine Zunahme der Geschwindigkeit der Umkehrreaktion herbeiführen. Eine auf dieser Grundlage entwickelte kinetische Gleichung zeigte eine leidlich gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtungen.

Die vorgeschlagene Theorie bezeichnet, dass eine hemmende Wirkung dieser Art eine ganz allgemeine Erscheinung sein könnte, die wahrscheinlich jedesmal auftritt, wenn ein Ionenkristall in einer Flüssigkeit aufgelöst wird, in der sich Metallionen befinden, die mit dem Anion des Kristalls weniger lösliche Salze bilden als die, welche von dem Kation gebildet werden, vorausgesetzt, dass die Reaktion nicht durch Diffusion beherrscht wird.

INTRODUCTION

IT HAS long been recognized that the NERNST [1] transport theory for reactions between solids and liquids, although useful in a majority of cases, cannot be generally applicable. The theory is based on the assumption that the physical and chemical processes at the surface of a solid proceed very much faster than the accompanying transport of molecules or ions between the surface of the solid and the surrounding liquid. According to NERNST the over-all rate of reaction in a well-stirred vessel is considered to be controlled entirely by the diffusion of reactants and products through a layer of liquid adhering to the surface of the solid. The Nernst theory has been criticized on two accounts, firstly that the picture of the adhering film of liquid does not give an adequate representation of the hydrodynamics of such systems, and secondly that there is ample evidence to show that processes controlled by surface reactions do in fact exist. An excellent summary of the position up to 1952 has been given by BIRCUMSHAW and RIDDIFORD [2].

Since that time a number of carefully conducted quantitative investigations of crystal growth have been reported. The processes were followed mainly by conductometric measurements, and sparingly

soluble salts were involved. DAVIES and JONES [3], DAVIES and NANCOLLAS [4, 5] and DAVIES *et al.* [6] studied the growth of silver chloride crystals, TURNBULL [7], NIELSEN [8, 9, 10], COLLINS and LEINWEBER [11], JOHNSON and O'ROURKE [12] reported on barium sulphate, ODEN [13, 14] on strontium sulphate and finally VAN HOOK [15] and HOWARD and NANCOLLAS [16] on silver chromate. In most cases such conditions were chosen for these crystallizations that the rates of crystallization were controlled entirely by surface processes. Noticeable nucleation could be effectively avoided during the main part of the experiments.

DAVIES and JONES [3] found that their results with chloride could be expressed by the simple kinetic equation (1).

$$r = kA(c^{+} - c_{eq}^{+})^2 = kA(c^{-} - c_{eq}^{-})^2 \quad (1)$$

The rate of crystallization is thus proportional to the square of the amount of either ion which must be precipitated before equilibrium is reached. They have pointed out that equation (1) appears to be incompatible with the general kinetic notion of reversible reactions which would lead to equations of the type

$$r = kA(c^+c^- - c_{eq}^+c_{eq}^-) \quad (2)$$

DOREMUS [17] has analysed the results with barium and strontium sulphate referred to above and found that they could be described by equation (3) which is of the same type as (1), but more general.

$$r = kA(c - c_{eq})^m \quad (3)$$

With barium and strontium sulphate m had the value of 3 as compared with 2 for silver chloride and 4 for silver chromate. Equation (3) with m equal to 3 and 4 had previously been used by JOHNSON and O'ROURKE [12] and by NIELSEN [8]. In order to make equation (3) fit the experimental results DOREMUS [17] found it necessary to assume that the effective surface of the crystals available for growth at a certain stage ceased to increase with the size of the crystals. This behaviour was attributed to impurities. With one of the precipitating ions in large stoichiometric excess DOREMUS [17] found the rate of crystallization to be dependent only on the "excess" concentration of the deficient ion.

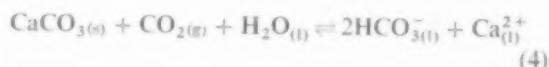
DOREMUS as well as DAVIES and JONES adopted the generally held view that the incorporation of ions into a crystal lattice always takes place via an adsorbed ionic layer on the crystal surface.

It is generally accepted that linear growth steps on crystal faces would eliminate themselves, and that perfect crystals can grow by surface nucleation only, a mechanism requiring large supersaturation ratios to be effective. As it is known that most crystals grow readily at supersaturation ratios as low as 1.01 crystal imperfections must be involved. The FRANK [18] screw dislocation mechanism is considered particularly effective. The addition of new material to the crystal lattice takes place at the so-called FRENKEL [19] kinks in the growth steps associated with the dislocations. The published results referred to above appear to be compatible with the FRANK dislocation mechanism except those of NIELSEN [10]. The latter author found that barium sulphate required a supersaturation ratio of 10 or more and consequently invoked surface nucleation as growth mechanism. Also the results of TURNBULL [7] showed that the rate of growth of barium sulphate crystals became very slow for supersaturation ratios below about 7.

THE REACTION BETWEEN CALCIUM CARBONATE (CALCITE) AND AQUEOUS CARBON DIOXIDE

The system $\text{CaCO}_3(\text{ss})\text{-CO}_2(\text{g})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})$ is of considerable scientific and technological interest and has therefore been studied extensively in the past. However, the published papers deal almost exclusively with thermodynamic questions whereas the kinetic aspects appear to have been largely ignored.

ERGA and TERJESEN [20] have investigated the reaction defined by equation (4).



Their method was to stir calcite particles suspended in water under continuous addition of carbon dioxide gas. It was shown that the transfer of carbon dioxide from the gaseous to the aqueous phase was sufficiently rapid to ensure that equilibrium was always established between these two phases. The rate of dissolution of the calcite particles was found to increase with the agitator speed raised to the low power of 0.22 indicating that the main rate-controlling step was a chemical or physical process taking place at the surface of the particles, and that diffusion played only a minor role, if any. Variations in the partial pressure of carbon dioxide gave results which could be expressed satisfactorily by the simple equation (5).

$$\frac{dc}{dt} = kc^*(c^* - c) \quad (5)$$

This equation, however, must be considered to be purely empirical, covering only the conditions of the experiments. In particular, the factor c^* is not applicable when calcium or other salts are added, and it is not therefore of general significance.

It was also shown that copper ions in concentrations as low as 2×10^{-7} mole/l. had a strong inhibiting effect on the reaction. Only a small part of the copper ions were adsorbed at the surface of the particles, quite insufficient to give a monomolecular layer. The inhibiting effect was so much stronger in the vicinity of equilibrium that the reaction gave the appearance of approaching a false equilibrium. This finding explained the difficulties in reaching equilibrium reported by

many investigators of thermodynamic properties of this system. The inhibiting effect could be eliminated by small additions of a complexing agent such as disodiummethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA).

It is the object of the present paper to investigate the inhibiting effect of metal ions and to attempt to find an explanation for their action.

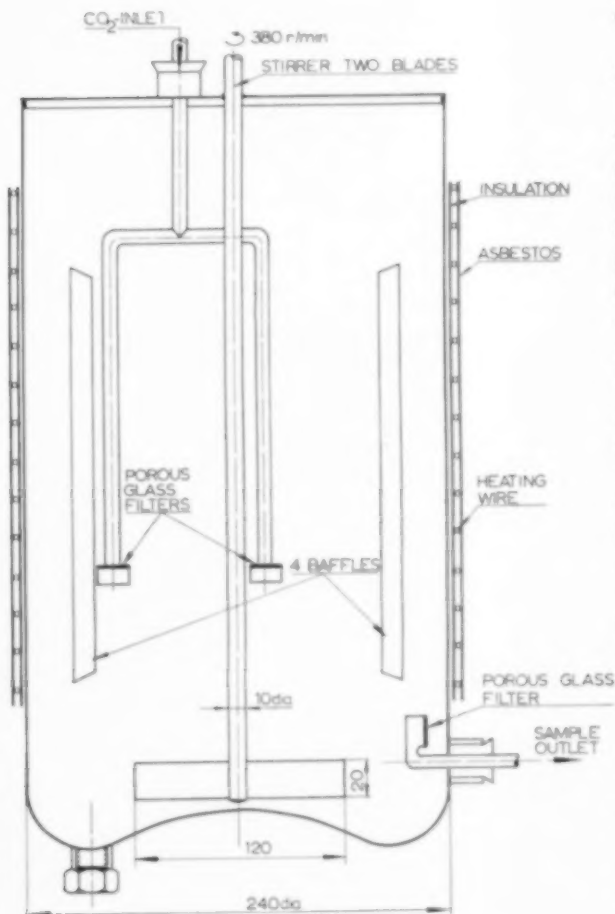


FIG. 1. Reaction vessel.

EXPERIMENTAL

Apparatus

The experiments were carried out by blowing carbon dioxide gas through a stirred aqueous suspension of calcite particles at 25 °C. The stainless steel vessel shown in Fig. 1 had a specially shaped bottom to prevent the particles from

settling. The practically pure carbon dioxide gas was heated to 25 °C and then introduced into the reaction vessel through a sintered glass distributor. The dispersion of the gas and the suspension of the particles were effected by a flat-bladed impeller, and to prevent excessive vortex formation at high energy inputs the vessel was provided with four baffles as indicated in Fig. 1. A thermostatically controlled electric heating wire wound around the vessel maintained the temperature at 25 °C.

Materials

Naturally occurring calcite from Vaagsøy Lime-works at Voksa on the west coast of Norway was used for all experiments. The composition was: CaO, 55.55 per cent; MgO, 0.39 per cent; Al₂O₃, 0.01 per cent; Fe₂O₃, 0.04 per cent and SiO₂, 0.07 per cent. An X-ray examination indicated a pure calcite structure. The material was ground in a stoneware ball mill and sieved through stainless steel sieves to reduce to a minimum the danger of metal contamination. Two fractions were used; one was -40 + 50 mesh giving an approximate specific surface of 130 cm²/g and the other -100 + 140 mesh giving 330 cm²/g, calculated according to BROWN *et al.* [21]. The sieving was carried out in accordance with the standards of A.S.T.M. [22].

In order to secure reproducible results it proved necessary to give the particles a pre-treatment. Adhering dust of calcite was removed by washing with distilled water at about 20 °C until the filtrate was clear. Metallic surface impurities likely to give erratic results were removed by treating 120 g of calcite particles for 30 min at 25 °C with 10 l. of distilled water saturated with carbon dioxide and containing 4×10^{-5} mole/l. of the complexing agent EDTA. The particles were finally washed thoroughly with distilled water and dried at 50 °C.

Analytical

The progress of the reaction was followed by taking small samples rapidly sucked through filters of sintered glass. The filtrate was analysed for calcium by a complexometric titration with EDTA according to SCHWARTZENBACH [23].

The studies of the inhibiting effect of copper ions made it necessary in some cases to determine

concentrations of this ion down to about 10^{-6} mole/l. A colorimetric method based on extraction of copper-dithiosonate with carbon tetrachloride according to KOLTHOFF and SANDELL [24] was adapted and gave satisfactory results. The optical density was measured at $510\text{ m}\mu$ with a Beckman Model 150 DU spectrophotometer.

Experimental procedure

The reaction vessel was charged with 10 l. of distilled water and the gas stream and the agitator were started. After the liquid had become saturated with carbon dioxide at 25°C the reaction was

started by adding the calcite particles, normally 100 g with a surface area of 1300 cm^2 .

RESULTS

The inhibiting effect of metal ions

The results of a series of experiments with scandium (3+) and copper (2+) ions as inhibitor are shown in Fig. 2 on a time-concentration plot. In the presence of inhibitor the curves appear to be approaching a false equilibrium, considerably below the real one. This observation is clearly borne out by Figs. 3 and 4 where the rate of reaction

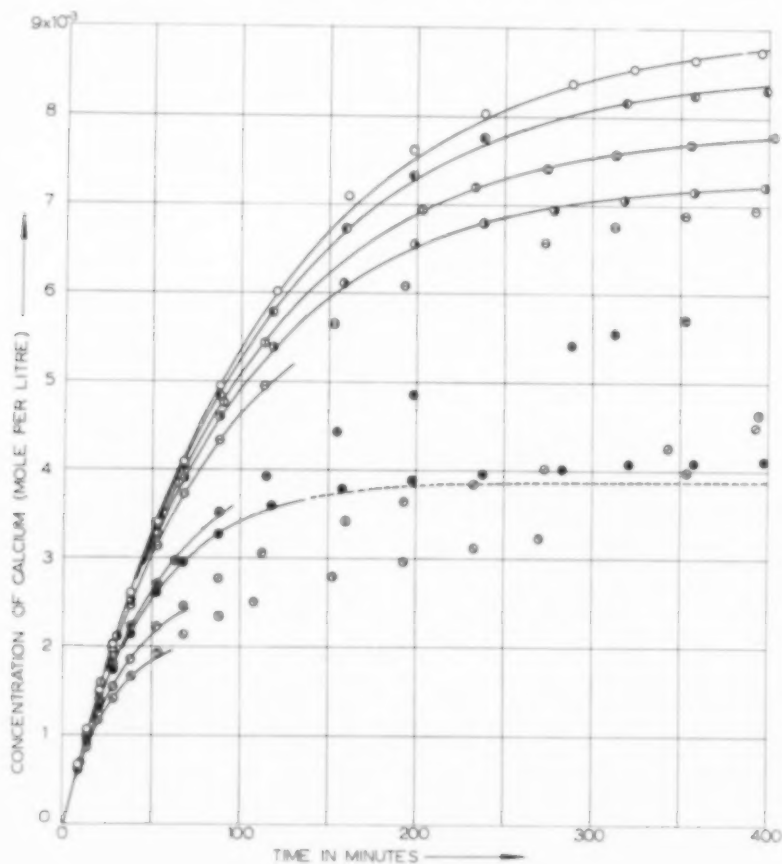


FIG. 2. Time-concentration curves.

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| — equation (7). | ○ 10^{-6} mole Cu/l. |
| ○ without inhibitor | ⊙ 10^{-5} mole Cu/l. |
| ● 10^{-7} mole Sc/l. | ⊕ 10^{-4} mole Cu/l. |
| ⊙ 10^{-6} mole Sc/l. | ⊗ 5×10^{-4} mole Cu/l. |
| ⊙ 10^{-5} mole Sc/l. | ⊖ 10^{-3} mole Cu/l. |

determined by graphical derivation of the time-concentration curves have been plotted against the concentration of calcium ions in the liquid. The different curves represent different concentrations of scandium and copper. It can be seen that the inhibitor is not effective at all at the start of the reaction, but becomes increasingly more effective as equilibrium is approached. When the apparent equilibrium is reached the rate of reaction becomes too small for any further change to be observable and the reaction appears to have come to a complete standstill. In the case of copper the curves with the larger additions of inhibitor exhibit a break which could be traced to precipitation of copper salts. Therefore, only the upper parts of these curves are of significance. They have been extrapolated to the apparent equilibrium concentration as shown in Fig. 4.

Equation (5) has previously been shown within limits to describe results obtained with different partial pressures of carbon dioxide, but in the

absence of inhibitors and neutral salt. It can easily be generalized to equation (6) which covers also the inhibited reactions.

$$\frac{dc}{dt} = k' \left(c_{\text{real}}^* - \frac{c_{\text{real}}^*}{c_{\text{app}}^*} c \right) \quad (6)$$

Since the present experiments all have been carried out with the same partial pressure of carbon dioxide the kc^* in equation (5) has been replaced by k' . The solid drawn lines in Figs. 3 and 4 represent this equation.

However, the uncertainties introduced by the graphical differentiation of the time-concentration curves makes it desirable to test equation (6) by applying it directly to the observed time-concentration curves. After integration and rearranging equation (7) is obtained which indicates that a plot of $-c_{\text{app}}^* \log_{10} [1 - (c/c_{\text{app}}^*)]$ against t should give a single straight line with a slope of $k' c_{\text{real}}^*$.

$$k' c_{\text{real}}^* t = -c_{\text{app}}^* \log_{10} \left(1 - \frac{c}{c_{\text{app}}^*} \right) \quad (7)$$

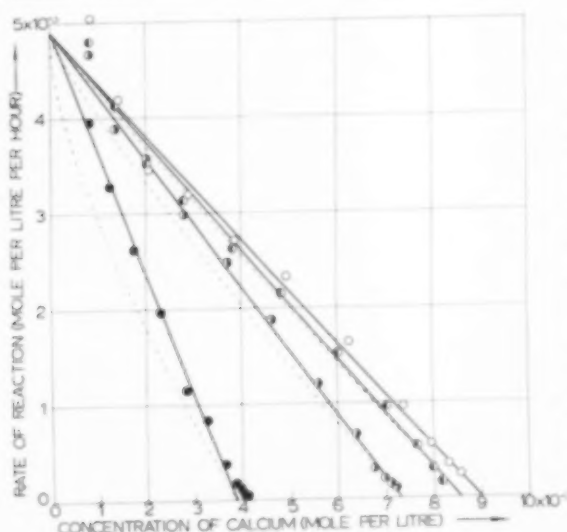


FIG. 3. Effect of scandium ions on rate of reaction.

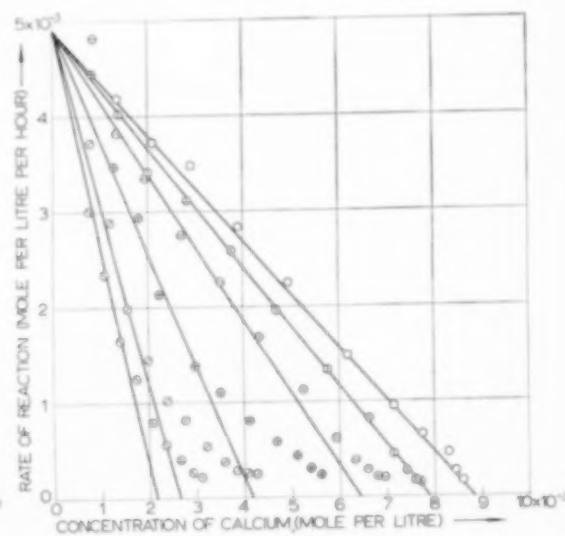


FIG. 4. Effect of copper ions on rate of reaction.

- equation (6)
- - - equation (12)
- without inhibitor
- 10⁻⁷ mole Sc/l.
- 10⁻⁶ mole Sc/l.
- 10⁻⁵ mole Sc/l.

- equation (6)
- without inhibitor
- 10⁻⁶ mole Cu/l.
- 10⁻⁵ mole Cu/l.
- ⊕ 10⁻⁴ mole Cu/l.
- ⊙ 5 × 10⁻⁴ mole Cu/l.
- ⊙ 10⁻³ mole Cu/l.

Fig. 5 shows this to hold good for all experiments up to the concentrations where precipitation of inhibitor occurred. The straight line in Fig. 5 does not extrapolate to zero time, but to $t = -3$ min indicating that the particles in spite of all precautions contained a small quantity of carbonate dust which reacted almost instantaneously. Accordingly $t = -3$ min has been taken to be the starting point of the reaction. Although very small, this correction materially improves the

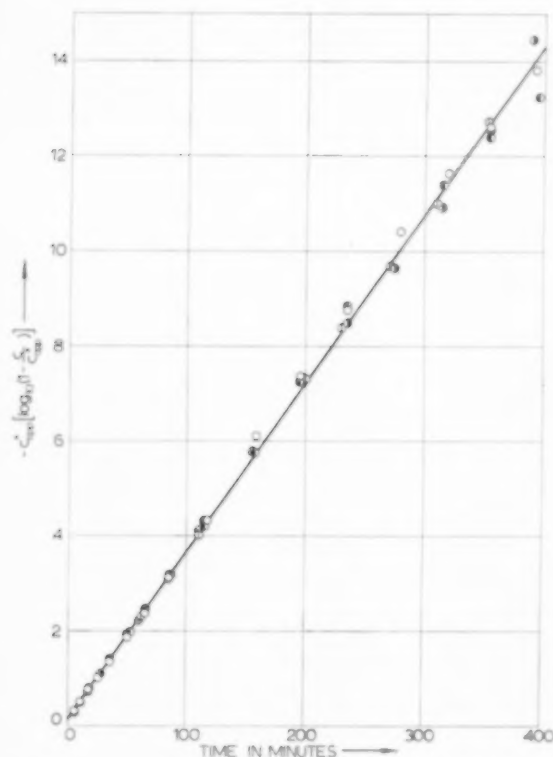


FIG. 5. Integral time-concentration observations plotted according to equation (7). Observations with precipitation of inhibitor excluded.

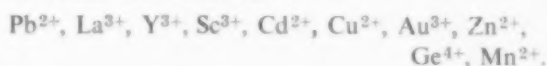
- without inhibitor
- 10^{-7} mole Sc/l.
- ◐ 10^{-6} mole Sc/l.
- 10^{-5} mole Sc/l.
- 10^{-6} mole Cu/l.
- ◐ 10^{-5} mole Cu/l.
- ⊕ 10^{-4} mole Cu/l.
- ⊗ 5×10^{-4} mole Cu/l.
- ⊙ 10^{-3} mole Cu/l.

correlations. The slope in Fig. 5 gives $k^*c_{\text{real}}^* = 3.55 \times 10^{-5}$. Using this value for $k^*c_{\text{real}}^*$ equation (7) can be further tested by introducing into it sets of corresponding observations for t and c , and in each case solving for c_{app}^* by a graphical method. The values of c_{app}^* thus derived from each single observation have been plotted against the concentration of calcium ions in Fig. 6 where observations with precipitation of inhibitor have also been included. This plot appeared to be particularly sensitive to the corrections used for the starting time of the reaction, as described above. Values of $t = -3.0$ to -3.8 min were used for the correlations. The value for the real and apparent equilibrium concentrations found to give the best fit are shown as the unbroken lines in Fig. 6, and summarized in Table 1.

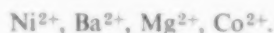
Fig. 6 shows c_{app}^* to be reasonably constant for observations with the inhibitor wholly in solution. Since c cannot be greater than c_{app}^* there are no points to the right of the diagonal. When precipitation of the inhibitor occurs the value of c_{app}^* deviate from the horizontal lines and approach the diagonal.

As a final test the time-concentration curves calculated from equation (7) using the values of $k^*c_{\text{real}}^*$ and c_{app}^* determined above have been drawn in Fig. 2 for the uninhibited reaction and for the reactions with scandium and copper as inhibitors. For all copper concentrations except the lowest one only the first parts of the curves have been drawn, excluding the regions where precipitation of copper salts appeared to occur. Outside these regions the agreement with the experiments is satisfactory.

A large number of metal ions were tested as inhibitors in concentrations of 10^{-5} mole/l. In a few cases difficulties were experienced due to precipitation, but by considering the first part of the time-concentration curves it was possible to arrange the ions in the following order of decreasing effectiveness as inhibitors:



The following ions showed an equal, but smaller effect:



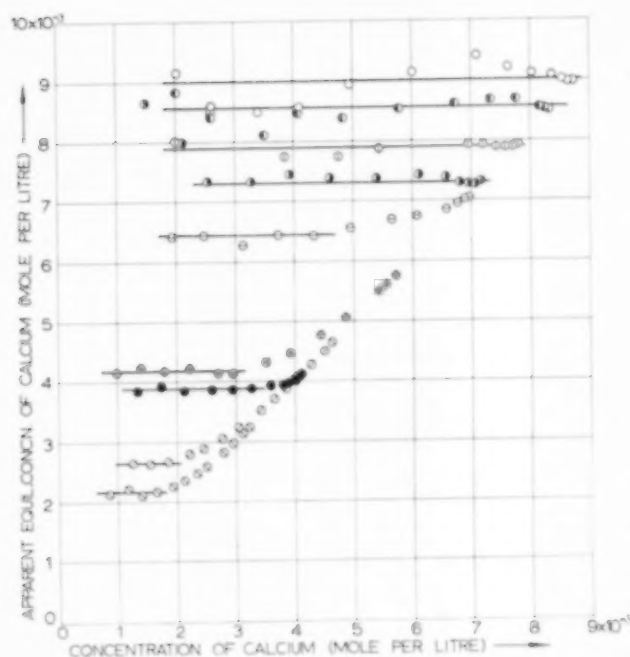


FIG. 6. Apparent equilibrium concentrations calculated from individual observations. Observations with precipitation of inhibitor included.

- without inhibitor
- 10⁻⁷ mole Sc/l.
- ◐ 10⁻⁶ mole Sc/l.
- 10⁻⁵ mole Sc/l.
- 10⁻⁶ mole Cu/l.
- ◐ 10⁻⁵ mole Cu/l.
- ⊕ 10⁻⁴ mole Cu/l.
- ⊙ 5 × 10⁻⁴ mole Cu/l.
- ⊗ 10⁻³ mole Cu/l.

The tendency to precipitation as revealed by S-shaped time-concentration curves decreased in the sequence Pb^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} i.e. the very same sequence as for the effectiveness of the ions as inhibitors. For those ions where solubility data were available there was a clear parallelism between increasing effectiveness as inhibitor and decreasing solubility of the carbonate. An exception is formed by Zn^{2+} which is a more effective inhibitor than Mn^{2+} in spite of the greater solubility of its carbonate, but the difference is in any case small. The weakly inhibiting group does not conform to this rule, but here the carbonates

Table 1. Real and apparent equilibrium concentrations

Inhibitor		Equilibrium concentration
Kind	Conc. (mole/l.)	$10^3 c_{\text{real}}^*$ or $10^3 c_{\text{app}}^*$ (mole Ca^{2+} /l.)
—	0	9.00 ¹
Cu^{2+}	10 ⁻⁶	7.89
Cu^{2+}	10 ⁻⁵	6.44 ²
Cu^{2+}	10 ⁻⁴	4.17 ²
Cu^{2+}	5 × 10 ⁻⁴	2.64 ²
Cu^{2+}	10 ⁻³	2.16 ²
Sc^{3+}	10 ⁻⁷	8.56
Sc^{3+}	10 ⁻⁶	7.30
Sc^{3+}	10 ⁻⁵	3.87 ²

¹ The material used for the copper experiments gave $c_{\text{real}}^* = 8.83 \times 10^{-3}$.

² Precipitation of inhibitor occurred towards the end of the run, and c_{app}^* has been extrapolated from observations made at the first part of the run.

are all more soluble than calcium carbonate and the observed effect may be different in character. A prerequisite for a reasonably strong inhibiting effect appears to be a carbonate less soluble than calcium carbonate. It is of interest to compare this sequence with the rule of PANETH [25] which states that the adsorbability of an ion on an ionic crystal increases with decreasing solubility of the salt formed with the oppositely charged ion in the crystal lattice.

Adsorption of copper ions

Attempts were made to determine the amount of copper adsorbed on the calcite either by measuring the reduction in the copper concentration of the solution after addition of calcite, or by determining the amount of copper actually adsorbed on the surface of the solid. In all cases considerably lower values were found by the latter procedure. In a typical experiment a concentration 0.995×10^{-5} mole copper/l. was reduced to 0.90×10^{-5} by the addition of calcite with a surface of approximately 1300 cm²/l. of solution. During this and similar experiments the solution was kept saturated with carbon dioxide, but the calcium concentration was far from equilibrium. Although about 10 per cent of the copper seemed to have disappeared from the

solution only about 1 per cent could be found on the surface of the particles. This discrepancy was only for a small part found to be due to adsorption of copper on the vessel wall, but was thought to be due mainly to a slight formation of insoluble copper compounds which followed neither the filtered supernatant liquid nor the settled solid. Initial concentrations of 10^{-4} mole copper/l. were not measurably reduced shortly after the addition of the same quantity of calcite as above, whereas 0.985×10^{-6} mole of copper/l. was reduced by 15.5 per cent. In these cases the copper actually adsorbed on the surface was not determined. When calculated as malachite the 1 per cent found on the solid covers only about 5 per cent of the surface.

In order to test the effect of carbon dioxide on the adsorption, the same quantity of calcite was added to a solution containing 10^{-5} mole of copper/l. but without starting the addition of carbon dioxide. The copper concentration sank gradually in the course of 5 hr to 0.2×10^{-5} mole/l. but rose again almost to its original level when the carbon dioxide was introduced. This experiment was repeated with five times the quantity of calcite resulting in a reduction after 5 min from the original 0.985×10^{-5} mole/l. to 0.095×10^{-5} . The carbon dioxide also had a considerable effect on the adsorption of copper on the vessel wall, but the analytical difficulties were too great for quantitative conclusions to be drawn.

It was of considerable interest to determine the adsorption of copper ions in a system where the calcium ion concentration had reached the equilibrium value. Experiments were carried out with additions of copper of 10^{-5} and 10^{-6} mole/l. and with calcite surfaces of about 1300 and 8250 cm²/l. of solution. The observed reductions in the copper concentrations were small and developed much more slowly than in the non-equilibrium experiments. Furthermore, at the end of the experiments when the calcite had settled, the supernatant liquid was not clear, indicating precipitation of insoluble copper compounds which did not appear in the filtered samples. With 10^{-6} mole/l. of copper originally present, and with the largest calcite surface, the lowest copper content of the filtered liquid was 0.66×10^{-6} whereas the unfiltered

liquid after settling of the calcite contained 0.97×10^{-6} mole/l. of copper showing that the adsorption was insignificant. This was confirmed by determinations of adsorbed copper on the calcite particles. A solution originally containing 10^{-5} mole/l. gave values corresponding to 0.06 and 0.2×10^{-6} mole adsorbed copper/l. of solution or from 0.6 to 2 per cent for the small and large surface respectively.

The analysis of the unfiltered but settled solution appears to be most reliable, and this indicates that adsorption at equilibrium is negligible.

DISCUSSION

It does not seem profitable at the present stage of the work to attempt to derive theoretical expressions for the rate of reaction between calcite and water containing carbon dioxide. More experimental information is clearly needed, particularly with regard to the effect of an excess of calcium ions. It is also essential to investigate the reaction in a medium of constant ionic strength.

It does not, however, appear to be out of place to discuss the inhibiting effect of the metal ions. This effect is particularly striking because it indicates the existence of apparent equilibria very different from the real ones. Figs. 3 and 4 show clearly that in the presence of the inhibitors the process requires a certain degree of unsaturation in order to proceed at measurable speeds. This phenomenon is to some extent analogous to the supersaturation necessary for the formation of nuclei in crystallization. The normal dissolution mechanism thus appears to be put out of effective action when the calcium ion concentration in the liquid has reached the apparent equilibrium value. Another striking feature of the inhibition is the very small concentrations of metal ions capable of causing the effect.

Two possible lines of explanation for the inhibiting effect suggest themselves, i.e. either a direct interference with growth steps on the crystal faces, or, alternatively, a chemical mechanism operating in the adsorbed layer on the surface of the solid. It has already been shown that there is a parallelism between increasing effectiveness as inhibitor and decreasing solubility of the carbonates of the inhibitor ions. If the applicability of PANETH's rule

is accepted it follows that adsorbability and effectiveness as inhibitor are parallel effects. On the other hand, it has been shown above that such a small fraction of the surface is covered by inhibitor ions that there can be no question of the inhibitor forming a more or less continuous protective layer on the surface of the solid.

On this background the notion of interference with the growth steps has the attraction of being capable of explaining the strong effect of very small surface concentrations of the inhibitors. Furthermore, the observation that the inhibitors are very much less effective in the earlier than in the later stages of the reaction could be explained by assuming that the metal ions or carbonates adsorbed at the growth steps could themselves be removed, and the greater the degree of unsaturation of the liquid the more easily this would occur. On this assumption, however, it would be rather difficult to explain why the inhibitors at the start of the reaction should be without any effect whatever. Another objection is that the adsorption experiments indicate a decrease in the surface concentration of the inhibitors as equilibrium is approached. The idea of adsorption of the inhibitors on the growth steps does not therefore appear to be attractive.

The start of the reaction is characterized by the absence of the reverse reaction, and the complete ineffectiveness of the inhibitors at this stage points to the conclusion that the inhibitors act by increasing the rate of the reverse reaction rather than by decreasing the rate of the forward reaction. This leads to the alternative idea of a chemical mechanism operating in the adsorbed layer, and this is capable of providing a satisfactory explanation. The adsorbed inhibitor cations will increase the concentration of carbonate ions in the surface layer and thereby increase the rate of the reverse reaction. Sufficient data are not available for a quantitative development of this idea, and the following derivations must therefore not be regarded as final, but rather as an indication that the idea can lead to rate equations embodying the concept of the apparent equilibrium as well as satisfying the condition that the inhibitors should be ineffective at the start of the reaction.

The adsorption experiments show that the adsorption of copper ions decreases with decreasing

pH of the liquid indicating that the metal ions are adsorbed mainly as carbonates. On the assumption that the surface concentration of bicarbonate ions is negligible the surface concentration of carbonate ions must be equal to the sum of the surface concentrations of the calcium ions and the equivalent concentration of the inhibitor ions as expressed by equation (8) where the bar signifies surface concentrations and p the charge of the inhibitor ion.

$$\bar{c}_{\text{CO}_3^{2-}} = \bar{c}_{\text{Ca}^{2+}} + \frac{p}{2} \bar{c}_{\text{In}^{p+}} \quad (8)$$

The rate of reaction is tentatively assumed to be expressed by the general equation (9) where the equilibrium conditions have been introduced to make the rate zero at equilibrium.

$$r = k_1 [(\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}}^*)^s (\bar{c}_{\text{CO}_3^{2-}}^*)^v - (\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}})^s (\bar{c}_{\text{CO}_3^{2-}})^v] \quad (9)$$

By introducing equation (8), and by assuming in accordance with the experimental adsorption results that the surface concentration of the inhibitor is practically zero at the real equilibrium, equation (9) gives (10).

$$r = k_1 [(\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}}^*)^{s+v} - (\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}})^s (\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}} + \frac{p}{2} \bar{c}_{\text{In}^{p+}})^v] \quad (10)$$

In this equation the surface concentrations can be replaced by bulk concentrations by means of the Freundlich adsorption isotherm:

$$\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}} = a_1 c_{\text{Ca}^{2+}}^{1/m}, \text{ and } \bar{c}_{\text{In}^{p+}} = a_2 c_{\text{In}^{p+}}^{1/n} \\ r = k_2 [c^*]^{(s+v)/m} - (c^{(v+s)/mv} + k_3 c^{s/vm} c_{\text{In}^{p+}}^{1/n})^v] \quad (11)$$

In order to obtain an equation as similar as possible to the experimental equation (6), v and $(s+v)/m$ are both given the value of one. If furthermore s is given the value of one m must be two and equation (11) becomes:

$$r = k_2 [c^* - c(1 + k_3 c^{-0.5} c_{\text{In}^{p+}}^{1/n})] \quad (12)$$

At the apparent equilibrium the rate of reaction is zero and equation (12) gives:

$$\frac{c_{\text{real}}^* - c_{\text{app}}^*}{(c_{\text{app}}^*)^{0.5}} = k_3 c_{\text{In}^{p+}}^{1/n} \quad (13)$$

A logarithmic plot of the left side of equation (13) against $\log_{10} c_{\text{Inh}}$ should give a straight line with a slope of $1/n$. Fig. 7 shows this to be the case for both scandium and copper. For the former the slope is 0.62 and for the latter 0.36. For simplicity c_{Inh} has in this plot been taken to be the total concentration of inhibitor added.

Equation (12) is obviously not valid for $c > c_{\text{app}}$, as in this region it would give negative values for the rate of reaction. To prevent this it is necessary to assume that the surface concentration of the inhibitor decreases towards zero as the calcium ion concentration increases from the apparent to the real equilibrium value. This is in accordance with observations already referred to. If the rate is to remain zero in this region equation (12) requires that

$$\bar{c}_{\text{Inh}} = \frac{c_{\text{real}}^0 - c}{k_4 c^{0.5}} \quad (14)$$

In this region the surface concentration of the inhibitor must be independent of its concentration in the bulk of the liquid.

Equation (12) differs from the empirical equation (6) by not being linear in c . The result of this can be seen from Fig. 3 where the dotted lines represent the theoretical equation for scandium with $k_2 = 0.545$, $k_3 = 104$ and $1/n = 0.62$. The fully drawn lines represent the empirical equation. The deviation between the two curves becomes more pronounced the higher the inhibitor concentration.

A weakness of the theory is that the calcium and inhibitor ions have been assumed to be adsorbed independently, but lack of data has made it impossible, at present, to take into account the mutual effect.

The theory proposed indicates that this type of inhibition might be a general one for dissolution processes not controlled by diffusion. It should occur whenever an ionic crystal is being dissolved in a liquid containing metal ions which are more strongly adsorbed than the cations of the crystal. According to PANETH's rule this is likely to happen when the metal ions form a less soluble salt with the anion of the crystal than does the cation.

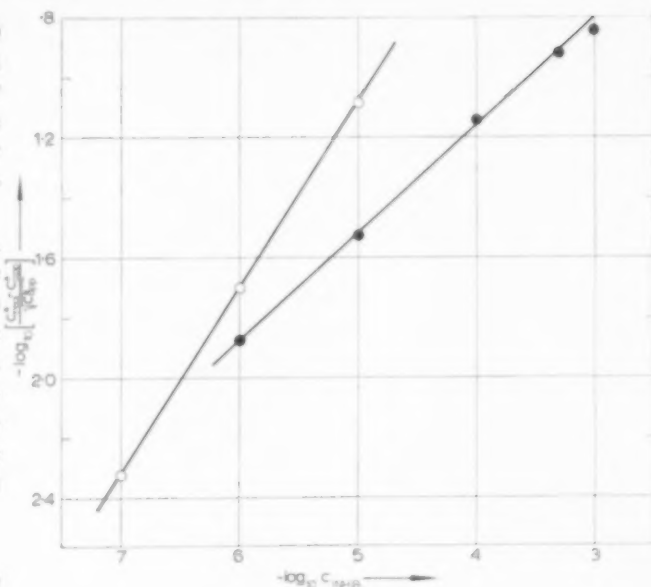


Fig. 7. Logarithmic plot of equation (13).

○ scandium
● copper

Acknowledgement—The authors are indebted to the Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research for a grant which has made this work possible.

NOTATION

A	= surface area	cm^2
c	= concentration	mole/l.
\bar{c}	= surface concentration	mole/cm^2
c or $c_{\text{Ca}^{2+}}$	= concentration of calcium ions	mole/l.
c_{eq}	= equilibrium concentration in general	mole/l.
c^* or $c_{\text{Ca}^{2+}}^*$	= equilibrium concentration of calcium ions	mole/l.
r	= rate of reaction	mole/l. per hr
t	= time	min or hr
k, s and v	= constants	
$1/m$ and $1/n$	= powers in the Freundlich adsorption isotherm	
Inh	= index referring to inhibitor	
real	= index referring to real equilibrium	
app	= index referring to apparent equilibrium	

REFERENCES

- [1] NERNST W. *Z. phys. Chem.* 1904 **47** 52.
- [2] BIRCUMSHAW L. L. and RIDDIFORD A. C. *Quart. Rev. Chem. Soc.* 1952 **6** 157.
- [3] DAVIES C. W. and JONES A. L. *Trans. Faraday Soc.* 1955 **51** 812.
- [4] DAVIES C. W. and NANCOLLAS G. H. *Trans. Faraday Soc.* 1955 **51** 818.
- [5] DAVIES C. W. and NANCOLLAS G. H. *Trans. Faraday Soc.* 1955 **51** 823.
- [6] DAVIES C. W., JONES A. L. and NANCOLLAS G. H. *Trans. Faraday Soc.* 1955 **51** 1232.
- [7] TURNBULL D. *Acta Metall.* 1953 **1** 764.
- [8] NIELSEN A. E. *J. Colloid Sci.* 1955 **10** 576.
- [9] NIELSEN A. E. *Acta Chem. Scand.* 1958 **12** 951.
- [10] NIELSEN A. E. *Acta Chem. Scand.* 1959 **13** 784.
- [11] COLLINS F. C. and LEINWEBER J. P. *J. Phys. Chem.* 1956 **60** 689.
- [12] JOHNSON R. A. and O'ROURKE J. D. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954 **76** 2124.
- [13] ODEN S. *Ark. Kemi Min. Geol.* 1926 **9** No. 23.
- [14] ODEN S. and WERNER D. *Ark. Kemi Min. Geol.* 1926 **9** No. 32.
- [15] VAN HOOK A. *J. Phys. Chem.* 1940 **44** 751.
- [16] HOWARD J. R. and NANCOLLAS G. H. *Trans. Faraday Soc.* 1957 **53** 1449.
- [17] DOREMUS R. H. *J. Phys. Chem.* 1958 **62** 1068.
- [18] FRANK F. C. *Disc. Faraday Soc.* 1949 **5** 48.
- [19] FRENKEL J. *Fiz. Zh., Moskva* 1945 **9** 392.
- [20] ERGA O. and TERJESEN S. G. *Acta Chem. Scand.* 1956 **10** 872.
- [21] BROWN G. G. and Associates *Unit Operations*. John Wiley, New York 1950.
- [22] *A.S.T.M. Stand.* 1946 Part II. *Sieve Analysis of Aggregates*.
- [23] SCHWARTZENBACH G. *Die komplexometrische Titration*. Enke Verlag, Stuttgart 1955.
- [24] KOLTHOFF I. M. and SANDELL E. B. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Macmillan, New York 1952.
- [25] PANETH F. *Phys. Z.* 1914 **15** 925.
- [26] BURTON W. K., CABRERA N. and FRANK F. C. *Phil. Trans.* 1951 **243** 299.

VOL.
14
1961

DISCUSSION

Dr. OELE: Have the authors given some further thought to related surface reactions where this inhibition phenomenon could also be important? One is led to think of related effects in the behaviour of promoted oxide catalysts and in the corrosion field.

Professor TERJESSEN: These aspects may well be of interest in connection with our subject but so far have not been studied.

Professor SCHOENEMANN: The paper by Professor Terjesen gives us a very clearcut example of surface inhibition, which may be considered as an important and widespread effect. This phenomenon may for instance be held responsible for the formation of higher hydrocarbons instead of methane during the selective catalytic hydrogenation of CO.

12. Le contrôle des facteurs physiques dans l'étude en laboratoire d'une réaction chimique gaz-solide

P. LE GOFF,* L. BONNETAIN† et M. LETORT‡

Résumé—On montre combien sont intimement liés les divers processus physiques et chimiques qui interviennent dans une réaction hétérogène gaz-solide.

Pour concevoir un réacteur expérimental destiné à étudier la réaction chimique pure, il faudrait éliminer, ou du moins contrôler, tous les facteurs physiques perturbateurs. Ces facteurs se répartissent en deux groupes suivant qu'ils sont propres au solide réagissant ou qu'ils dépendent de la forme et de la dimension du réacteur.

On étudie les facteurs du 1^{er} groupe qui sont liés à la texture poreuse ou compacte du solide, au transfert de la chaleur de réaction, à la structure de la surface et aux modifications de celle-ci, aux phénomènes de diffusion dans la phase solide, etc. Dans le 2^{ème} groupe, on examine les propriétés des divers types de réacteurs, à lit léché, traversé ou fluidisé. On énumère les avantages et inconvénients des réacteurs à très basse pression.

Abstract—The paper shows that the various physical and chemical processes involved in any heterogeneous gas-solid reaction, are thoroughly interdependent.

In designing an experimental reactor for the study of a pure chemical reaction, the disturbing physical factors should be eliminated or at least controlled.

These factors are either specific of the reacting solid or related to the form and dimension of the reactor.

The first ones may depend on the porous texture of the solid, of the transfer of the heat of reaction, of changes in the surface structure, of diffusion processes in the solid phase, etc. The factors in the second group, are those depending of the gas flow, over or through the bed, this bed being fixed or fluidized. The reactors at very low pressures are discussed.

Zusammenfassung—Es wird gezeigt, wie eng die verschiedenen physikalischen und chemischen Prozesse, die in einer heterogenen Gas-Festkörper-Reaktion auftreten, miteinander verbunden sind.

Um einen Versuchsreaktor für das Studium der rein chemischen Reaktion herstellen zu können, müssten alle physikalischen Störfaktoren auszuschliessen oder zumindest kontrollierbar sein. Diese Faktoren verteilen sich auf zwei Gruppen; je nach dem ob sie dem festen Reaktionsteilnehmer eigen sind, oder ob sie von der Form und Dimension des Reaktors abhängig sind.

Es werden die Faktoren der ersten Gruppe untersucht, die an die poröse oder kompakte Struktur des Festkörpers, an die Übertragung der Reaktionswärme, an die Struktur der Oberfläche und deren Veränderungen, an die Diffusionsprozesse in der festen Phase, usw., gebunden sind. In der zweiten Gruppe werden die Eigenschaften der verschiedenen Reaktortypen (Gasstrom über oder unter der Reaktionsschicht—feste oder Wirbelschicht) untersucht. Die Vor- und Nachteile der Reaktoren unter sehr kleinem Druck werden angegeben.

INTRODUCTION

POUR déterminer la forme et la dimension d'un nouveau réacteur industriel, l'Ingénieur de Génie Chimique doit tenir compte à la fois de la vitesse de la réaction chimique elle-même et des vitesses des divers processus physiques de diffusion de la matière et de la chaleur dans le milieu réactionnel.

Par ailleurs, le Physico-chimiste, en laboratoire, a généralement une double tâche; d'une part, fournir à son collègue Ingénieur les paramètres cinétiques de la réaction chimique nécessaires au calcul du réacteur, d'autre part élucider le mécanisme fondamental de cette même réaction chimique. Dans l'une et l'autre de ces deux tâches, qui parfois

*Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.

†Maître de Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique.

‡Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France.

n'en forment qu'une seule, le chercheur doit, lui aussi, tenir compte des phénomènes physiques perturbateurs pour concevoir un réacteur expérimental de laboratoire.

L'objet de la présente communication est d'exposer les efforts qui ont été faits en ce sens dans le cas particulier des réactions hétérogènes gaz-solide.

(I) RECAPITULATION DES PROCESSUS ET FACTEURS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les différents processus diffusionnels et réactionnels dans le cas où la réaction hétérogène a lieu entre un gaz et un corps solide poreux disposé en lit épais (Fig. 1) sont rappelés ci-après:

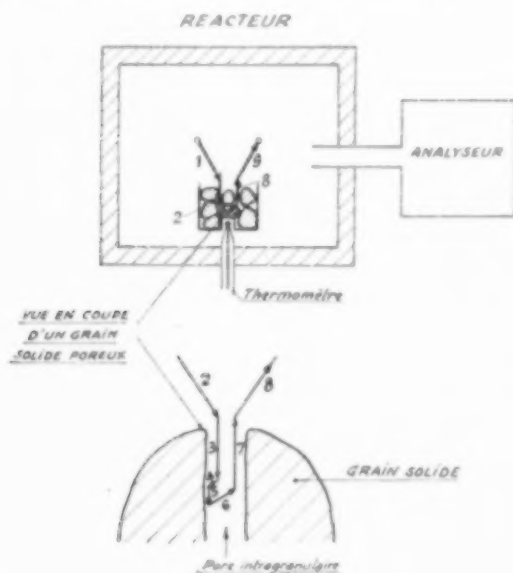


FIG. 1.

Enchaînement Principal Processus

- n° 1 Diffusion externe de M . Transfert de la molécule gazeuse M du sein de la phase gazeuse jusqu'à la frontière du lit de grains (transfert par diffusion moléculaire, mouvement d'ensemble ou turbulence naturelle ou forcée).
- n° 2 Diffusion de M dans les pores du lit (pores intergranulaires). Cheminement de la

molécule réactive M de la frontière externe du lit jusqu'à la frontière d'un grain (diffusion moléculaire ou écoulement d'ensemble).

- n° 3 Diffusion de M dans les pores du grain (pores intragranulaires). Cheminement par diffusion de la molécule réactive M le long d'un pore à partir de la frontière d'un grain.

- n° 4 Chimisorption de M sur un "site" de la surface d'un pore du grain.
- n° 5 Transformation chimique de la molécule M en la particule P dans la phase adsorbée.
- n° 6 Désorption de P , processus inverse du processus 4.

- n° 7 Diffusion de P dans les pores du grain. Cheminement par diffusion des particules P jusqu'à la frontière du grain.

- n° 8 Diffusion de P dans les pores du lit. Cheminement de la particule P de la frontière d'un grain jusqu'à la frontière externe du lit (transfert par diffusion moléculaire ou écoulement d'ensemble).

- n° 9 Diffusion externe de P . Transfert des particules P de la frontière du lit jusqu'au sein de la phase gazeuse.

Phénomènes Secondaires

- n° 10 Transformation chimique de M en phase gazeuse homogène au cours des chemine-ments dans la phase libre (n° 1) dans les pores du lit (n° 2) ou dans les pores des grains (n° 3).

- n° 11 Transformation chimique de P en phase gazeuse homogène, au cours des chemine-ments dans les pores des grains (n° 7), dans les pores du lit (n° 8) ou dans la phase gazeuse libre (n° 9).

- n° 12 Transformation chimique de P en phase adsorbée, résultant d'un choc de la parti-cule P avec le solide au cours du chemine-ment de cette particule vers l'extérieur.

- n° 13 Migration dans la "phase" superficielle de molécules adsorbées, de sites réaction-nels, d'impuretés, de défauts de réseau, etc.

- n° 14 *Diffusion de particules* du sein de la phase solide à la surface et diffusion inverse.
 n° 15 *Evacuation ou apport de la chaleur* de réaction.
 n° 16 *Mise en température du gaz*, soit par préchauffage, soit au contact même du solide réactif.

La récapitulation précédente met bien en évidence le fait qu'une réaction hétérogène gaz-solide est le résultat d'un ensemble de processus à la fois chimiques et physiques qui sont *intimement liés*. C'est la raison pour laquelle dans une étude au laboratoire, il est indispensable de bien connaître et contrôler les facteurs physiques pour être en mesure de déterminer le rôle des facteurs chimiques.

(II) FACTEURS PROPRES AU CORPS SOLIDE

(i) *Le problème de la texture du solide*

(a) *Les réactions sur solides poreux*. Dans le cas général, une molécule M se trouvant au sein de la phase gazeuse doit aller réagir en un point de la surface interne d'un grain (processus n° 1, 2 et 3); inversement les particules P qui ont pris naissance dans la réaction retournent en phase gazeuse (processus 7, 8 et 9). Ces processus seront en grande partie de nature diffusionnelle.

On remarquera d'abord qu'il est relativement facile de distinguer les effets dus à la diffusion gazeuse dans les porosités respectivement *intra* et *inter-granulaires*; il suffit pour cela de modifier la forme et la dimension du lit de grains solides; à la limite même, on éliminera toute difficulté en opérant sur un grain unique ou sur un bloc comme l'ont fait par exemple WICKE et HEDDEN [39] ou SERPINET [34] pour l'étude de la combustion du graphite. Seule la diffusion dans les pores du grain lui-même reste alors une cause de perturbation qui dépend donc spécifiquement de la texture du corps utilisé.

L'influence de cette diffusion dans les pores sur la cinétique globale d'une réaction gaz-solide a été discutée en détail dans plusieurs publications: cf. WHEELER [37] et LE GOFF [18]. On se contentera de rappeler ici l'essentiel des résultats de ces théories.

On définit à cet effet le module de Thiele: $h = L\sqrt{2k/rD}$ où L est la demi-longueur et r le rayon moyen des pores, D le coefficient de diffusion

et k la constante de vitesse de la réaction, supposée d'ordre un et rapportée à l'unité de surface réelle du solide.

Pour $h < 0,2$ la réaction chimique est le processus le plus lent qui limite la vitesse de la réaction globale (régime chimique);
 Pour $h > 2$ la diffusion gazeuse dans les pores détermine la vitesse globale (régime de diffusion).

Dans ces conditions, la valeur apparente de l'énergie d'activation n'est que la moitié de la valeur vraie, et l'ordre cinétique apparent est $(n+1)/2$ si l'ordre vrai est n .

Plusieurs auteurs ont été en mesure de mettre très nettement en évidence ces deux régimes de fonctionnement. Il est important de noter que les "longueur" et "rayon" de pores qui interviennent dans ces théories sont des valeurs *moyennes*. Toutefois on sait que les solides poreux réels peuvent présenter une distribution très large des dimensions de pores [35], [37] au point que les notions de moyennes perdent beaucoup de leur signification. On peut très vraisemblablement imaginer que le cas le plus général est celui d'une transition progressive: les pores les plus fins fonctionneraient en régime de diffusion alors que les plus largement ouverts suivraient le régime chimique. *Il serait alors très difficile de fixer des conditions expérimentales telles que la réaction chimique ne soit pas perturbée par la diffusion gazeuse.*

Le problème général du transfert de matière dans un corps présentant une large distribution de pores ne comporte pas de solution mathématique simple; de plus, il dépend du degré d'interconnexion des pores, degré qui est difficile à évaluer. Un cas particulier important et fréquemment rencontré est celui d'un solide poreux composé de micelles agglomérées; il y a alors deux distributions de pores de dimensions nettement différentes: les pores intermicellaires et les pores intramicellaires. Les longueurs des seconds sont de l'ordre de grandeur des diamètres des premiers. On peut définir un module de Thiele pour le pore moyen de chaque famille de pores et rechercher dans quels pores le régime de diffusion apparaît d'abord quand on élève la température. Nous avons effectué ces calculs pour un certain nombre de catalyseurs industriels et trouvé que ce régime de

diffusion s'établit généralement en premier lieu dans les pores intermicellaires.

D'autre part, la texture du solide est susceptible de se modifier sous l'effet d'une corrosion par les gaz réactifs ou sous l'effet de la température seule. La combustion du carbone est un exemple remarquable de la modification de texture par corrosion. La surface totale, la répartition des diamètres de pores varient au cours de l'avancement de la réaction [35, 24]. D'ailleurs le type de corrosion change avec la température en fonction du régime cinétique qui règne dans les pores [24, 36]. Enfin, lorsqu'on opère à des températures suffisamment élevées, la texture d'un catalyseur peut se transformer par frittage provoquant ainsi une diminution considérable de la surface et, par conséquent, une diminution de son activité catalytique. De nombreuses études au laboratoire ont été consacrées à la détermination des températures de frittage de catalyseur ou plus souvent de leur support [30].

(b) *Les réactions sur solides non poreux.* De nombreux auteurs ont cherché à éliminer les difficultés provenant de la porosité du solide en étudiant la même réaction chimique sur une surface lisse de même nature chimique. Toutefois, cette identité de nature chimique est souvent délicate à réaliser.

On sait par exemple que certaines réactions catalytiques sont effectuées industriellement sur films métalliques (nickel) déposés sur supports à grande porosité (alumine, kieselguhr). Parallèlement des recherches en laboratoire sont effectuées sur films déposés sur parois lisses de verre [2]. Mais l'extrapolation d'un cas à l'autre est parfois difficile car le support n'est pas toujours inerte et peut réagir avec le film métallique pour former un composé superficiel ayant des propriétés catalytiques particulières [33].

Par ailleurs de nombreux travaux de recherche fondamentale ont été effectués à l'aide de solides compacts, notamment sur des faces uniques de monocristaux métalliques [9] ainsi que sur des filaments métalliques [16] chauffés par effet Joule. Dans ce cas d'autres complications peuvent apparaître qui sont discutées plus loin.

(ii) *Le transfert de la chaleur de réaction*

Quand un solide poreux réagit avec un gaz, la chaleur de réaction est entièrement dégagée (ou

adsorbée) dans la masse solide et doit être transmise au (ou fournie par le) milieu extérieur.

Dans le cas général, il peut y avoir des différences de température entre la périphérie et le coeur d'un grain poreux, entre les divers grains du lit et enfin entre la masse du lit solide et l'enceinte. Comme les grains et les lits de corps solide utilisés dans les expériences de laboratoire sont de petites dimensions, les deux premières différences envisagées plus haut sont le plus souvent négligeables. Cependant la différence de température entre la masse solide et la paroi du réacteur peut être notable même pour des vitesses de réaction assez faibles. A titre d'exemple, un échantillon de 1 g de graphite brûlant à 600°C dans l'air pour donner du CO₂ dégage 0,024 cal. sec⁻¹ (la vitesse de combustion est environ: $3 \cdot 10^{-10}$ g cm⁻² sec⁻¹) [34]. Si l'évacuation de chaleur se fait uniquement par rayonnement à partir d'une surface de 2 cm², on calcule que la température du graphite est au moins de 5°C supérieure à celle de l'enceinte. Un thermocouple placé au voisinage (ou même inséré dans la masse solide) n'indiquera qu'une *valeur approchée* de la température "moyenne" du solide poreux, l'erreur commise augmentant avec la température.

L'erreur sur la mesure de température a pour conséquence directe une fausse évaluation de l'énergie d'activation de la réaction. On peut montrer qu'en première approximation l'erreur relative sur l'énergie d'activation est égale à l'erreur relative sur l'intervalle de température utilisé.

(iii) *Structure de la surface solide*

Il est assez difficile d'explicitier *tous* les paramètres qui caractérisent la réactivité d'une surface solide et de distinguer ceux qui sont de nature chimique de ceux que l'on peut classer comme facteurs physiques.

Parmi les premiers, on place généralement les phénomènes d'empoisonnement des catalyseurs par des substances qui ne recouvrent qu'une très faible fraction de la surface du solide. Ces phénomènes sont bien connus en catalyse hétérogène. Ils existent également dans les réactions hétérogènes où se fait un renouvellement permanent de la surface comme dans la combustion du carbone [13].

On considère au contraire comme facteurs physiques les phénomènes d'évolution de la structure cristalline superficielle et ceux de recouvrement de la surface par des dépôts inertes.

La structure et en conséquence la réactivité chimique de la surface solide sont d'ailleurs très variables d'un point à l'autre, ce qu'on traduit en disant qu'une surface de corps solide est hétérogène. Grâce à une technique de haute sensibilité BONNETAIN *et al.* [4] ont pu suivre la variation de la vitesse de combustion de graphites en brûlant par fractions la couche d'atomes de carbone superficiels. Si la combustion est précédée d'un dégazage à moins de 1000 °C une petite fraction de la surface (environ un centième) brûle avec une vitesse qui peut être jusqu'à 25 fois supérieure à la vitesse de combustion des fractions moins réactives.

La structure de la surface solide dépend également de la température à laquelle elle a été portée. A température suffisamment élevée, la mobilité des atomes superficiels peut-être assez grande pour que certains de ceux-ci migrent vers les positions énergétiquement plus stables et, en conséquence, leur réactivité change. C'est ainsi qu'une surface de carbone préalablement portée à des températures supérieures à 1100 °C présente une réactivité fortement diminuée vis-à-vis de l'oxygène, du gaz carbonique et de l'eau [5].

Dans le cas de films métalliques, la mobilité des atomes peut entraîner une recristallisation au dessus d'une certaine température [31]. D'autre part même à des températures inférieures à ce seuil, on a observé le réarrangement d'une surface métallique qui est le siège d'une réaction catalytique [7]; il est possible que dans ce cas une recristallisation ait été provoquée par un échauffement local dû à l'exothermicité de la réaction.

Quand les produits formés dans la réaction *ne sont pas volatils*, ils s'accumulent à la surface et forment une couche adhérente qui, dans certains cas, empêche toute réaction ultérieure (oxydation de l'aluminium à la température ambiante), mais assez souvent ne fait que ralentir la vitesse de la réaction. Un processus de diffusion de matière s'établit en effet à travers cette couche. C'est ainsi que l'oxydation de métaux comme le fer peut se poursuivre jusqu'à consommation complète du métal. Quand c'est le processus diffusionnel qui contrôle la

réaction globale, la vitesse observée obéit à la loi dite "parabolique" qui est une forme intégrée de la loi différentielle de Fick. Les études poursuivies en ce domaine concernent essentiellement le *mécanisme* de la diffusion, afin notamment d'identifier la *nature* des particules qui diffusent: ions, atomes métalliques ou métalloïdiques, défauts de réseau cristallin [10].

Ces phénomènes de diffusion des produits de la réaction dans la phase solide se manifestent également en catalyse hétérogène. Dans certains cas le carbone formé constitue seulement une croûte superficielle (empoisonnement des catalyseurs de craquage). Dans d'autres cas il peut diffuser dans toute la phase solide dont il modifie profondément la composition. Dans les catalyseurs à base de fer pour synthèses Fischer-Tropsch, la teneur en carbone du solide croît au cours de l'utilisation par suite de la formation de carbure Fe_3C [29]. D'autre part LE GOFF et LETORT [23], ont montré que toutes les réactions de décomposition et d'oxydation de vapeurs organiques à la surface de rubans de tungstène sont conditionnées par la vitesse de diffusion du carbone dans la phase solide, vitesse qui dépend elle-même de la température et de la composition de la phase solide (formation de deux carbures de tungstène).

Les phénomènes de diffusion dans les phases gazeuse et solide ont donc des rôles analogues, bien qu'à une même température les premiers soient infiniment plus rapides que les seconds.

(III) LES REACTEURS

Un réacteur de laboratoire doit être conçu pour permettre la détermination de la vitesse de la réaction chimique pure. L'expérimentateur dispose d'ailleurs du critère suivant pour savoir si le réacteur utilisé répond bien à cette condition:

"La vitesse *spécifique* de la réaction, rapportée à l'unité de masse du solide, ou encore à l'unité de surface totale, *ne doit dépendre* ni de la forme ni de la dimension du lit ou de chaque grain solide, non plus que de la forme et de la dimension de l'enceinte du réacteur."

Quand ce test est négatif, l'expérimentateur doit chercher à identifier le phénomène perturbateur et construire un montage expérimental mieux adapté à son étude.

Le montage statique isotherme représenté sur la Fig. 1 est un type de réacteur peu utilisé car il présente de multiples inconvénients. En effet tous les phénomènes parasites (exception faite du phénomène n° 16) peuvent intervenir pour perturber l'étude de l'acte chimique.

Nous examinerons successivement les diverses améliorations qui ont été apportées à ce montage rudimentaire.

(i) Les montages dynamiques

Pour éliminer l'influence perturbatrice éventuelle des processus de diffusion externe dans la phase gazeuse (n° 1 et 9) et même ceux de diffusion dans les pores intergranulaires (n° 2 et 8) on a pensé depuis longtemps à provoquer un meilleur "mélangeage" de la phase gazeuse en assurant un écoulement forcé du gaz, soit au contact du lit solide (lit lèché), soit à travers ce lit (lit fixe traversé ou lit fluidisé).

(a) *Le lit lèché.* Le principe de ce montage [8] consiste à faire passer le courant gazeux à travers un four tubulaire contenant une nacelle dans laquelle est disposé le solide granulé. Le dispositif assure un renouvellement constant de la phase gazeuse située au dessus de la nacelle. Cependant comme les débits gazeux utilisés dans de tels montages sont souvent très faibles - pour éviter un entraînement de la poudre - un écoulement complètement laminaire a lieu dans le four. Les filets du gaz en mouvement ne viendront donc lécher la surface du lit que si la nacelle est très peu profonde.

Le problème de la diffusion des gaz dans les pores intergranulaires du lit est formellement analogue au problème de la diffusion intragranulaire évoqué plus haut. Il sera résolu par le calcul du module de Thiele correspondant.

(b) *Le lit fixe traversé.* Dans la plupart des montages expérimentaux, le gaz traverse un lit fixe formé de grains du corps solide [32, 15]. Dans ces conditions, les processus de diffusion externe et de diffusion dans les pores intergranulaires sont réduits à la diffusion à travers la mince couche gazeuse laminaire au voisinage immédiat de la surface externe de chaque grain. Il est à noter que la vitesse de ce processus de transfert, qui croît rapidement avec le débit de gaz à travers le

lit, est très grande. Elle n'intervient pour limiter la vitesse globale de la réaction que dans le cas où la vitesse de l'acte chimique est elle-même très grande, c'est-à-dire aux températures élevées. HOUGEN *et al.* [11, 12] ont établi des relations empiriques, mais générales, qui permettent de calculer la vitesse de transfert de matière entre un fluide et un lit fixe de particules.

Le réacteur "différentiel" est un cas particulier important de réacteur à lit traversé. On limite l'épaisseur du lit à une valeur telle que la perte de charge résultant de l'écoulement gazeux et le taux de conversion résultant de la réaction chimique restent négligeables. On peut alors définir avec une bonne précision la concentration gazeuse moyenne dans le lit poreux et étudier ainsi l'ordre de la réaction. De plus, en limitant la vitesse absolue de la réaction, on peut éviter les effets thermiques dans le lit.

Dans les montages dynamiques se pose le problème du *préchauffage* du gaz venant au contact du lit solide. Le gaz s'écoulant en *régime laminaire* dans un four tubulaire n'atteint que très lentement la température de ce four. On peut calculer, par exemple, grâce à la formule de GRAETZ [14], que la température du filet axial d'un courant gazeux dont la vitesse débitante est 1,75 cm/sec (vitesse très faible) dans un four tubulaire de 2 cm de diamètre, porté à 600°C, diffère encore de 0,6°C de cette température après 10 cm de parcours. Pour un courant gazeux 10 fois plus rapide (l'écoulement est encore laminaire) le même écart de température n'est atteint qu'après 100 cm de parcours. Les fours utilisés ordinairement dans les laboratoires n'ont pas une telle longueur; c'est pourquoi il est recommandé de placer un garnissage inerte dans le four pour assurer un préchauffage complet du gaz.

(c) *Le lit fluidisé.* Les turbulences propres aux milieux fluidisés assurent une remarquable uniformité de la composition gazeuse et de la température au sein du lit [25] ce qui élimine la plupart des phénomènes perturbateurs vus précédemment.

Il est curieux de constater que, malgré tous ces avantages, les lits fluidisés sont peu utilisés dans les études cinétiques fondamentales (cf. cependant [6, 38]). Certaines servitudes expérimentales en sont sans doute la cause: débits gazeux imposés,

difficulté d'obtenir la fluidisation stable d'un lit de très petite dimension, entraînement des fines particules, etc.

(ii) *Les réacteurs à très basses pressions*

Les chercheurs se sont intéressés depuis longtemps (LANGMUIR [16, 17]) à l'étude des réactions sous très basses pressions pour atteindre plus directement l'acte chimique primaire. Les principaux avantages sont les suivants:

(a) *Élimination des réactions secondaires homogènes.* Sous basse pression le nombre de chocs en phase gazeuse devient faible par rapport au nombre de chocs sur le corps solide (ou sur les parois); les vitesses des réactions secondaires homogènes se trouvent donc notablement réduites. Les réactions en phase gazeuse peuvent en effet être prépondérantes sous hautes pressions à tel point que des auteurs [1] ont été conduits à des conclusions erronées concernant l'action catalytique de filaments métalliques dans la décomposition de vapeurs organiques. En fait, NICLAUSE et DUVAL [26, 27] ont montré que la décomposition a lieu entièrement dans la couche gazeuse qui est portée à haute température au voisinage du filament chauffé électriquement. Le filament agit donc dans ce cas comme moyen de chauffage et non comme catalyseur.

(b) *Contrôle des réactions secondaires hétérogènes.* Après avoir éliminé les réactions secondaires homogènes, il reste à démêler la compétition entre les processus des réactions hétérogènes primaires et secondaires pour atteindre le mécanisme de la réaction chimique. Les réacteurs susceptibles de résoudre ce problème doivent répondre à certains critères dont les principaux sont:

utilisation d'un appareil d'analyse (généralement un spectromètre de masse spécial) capable de détecter aussi bien les particules instables (radicaux libres) que les molécules stables formées dans l'acte primaire;

pression gazeuse dans le réacteur suffisamment basse pour que la distance entre la surface réactive et l'analyseur soit inférieure à un libre parcours moyen;

contrôle des réactions hétérogènes parasites des radicaux libres sur les parois de l'enceinte.

Les avantages comparés des divers types de

réacteurs qui satisfont à ces conditions ont déjà été discutés dans des travaux précédents [18, 19, 20].

(c) *Diminution de la vitesse absolue de réaction.* La vitesse absolue de la réaction diminue généralement quand on abaisse la pression à température constante. Par exemple la combustion à 600°C d'une couche complète d'atomes superficiels d'un échantillon de graphite demande plusieurs heures sous une pression d'oxygène de 7.10^{-2} mm Hg, mais seulement quelques minutes sous la pression atmosphérique [3]. Chaque mesure de vitesse de réaction demandant plusieurs minutes, on voit que l'utilisation de très basses pressions permet de suivre en détail l'évolution de la corrosion du solide, la masse et la surface totale du solide ne se modifiant pratiquement pas pendant la durée de chaque expérience.

L'utilisation de réacteurs à très basses pressions conduit par contre à deux sortes de difficultés:

(i) *Sensibilité insuffisante des techniques analytiques.* Pour identifier et doser les particules formées dans des réactions extrêmement lentes, il faut disposer de techniques analytiques spéciales.

La simple mesure de la pression de gaz formé dans un volume étalonné permet une sensibilité d'environ 10^{-9} mole, mais ceci ne s'applique qu'à un gaz pur ou à des mélanges séparables par condensation sélective. Par ailleurs, la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse ont des larges domaines d'application et permettent l'identification de toutes substances dans des mélanges complexes. Cependant contrairement à ce que l'on pourrait croire, leurs sensibilités absolues sont faibles (échantillon minimum nécessaire d'environ 10^{-6} mole).

(ii) *Mauvaise accommodation énergétique des molécules gazeuses.* Il apparaît souvent dans les réactions sous basse pression un phénomène perturbateur dû au fait que le réacteur n'est pas isotherme (le solide réagissant est à une température différente de celle de la paroi). Quand une molécule gazeuse initialement à la température T_0 a heurté une surface dont la température est T_s ($T_s > T_0$), son énergie interne correspond à une température T_i inférieure à T_s , qui est donnée par la relation: $T_i = T_0 + a_i(T_s - T_0)$ où a_i est le coefficient d'accommodation de l'énergie interne.

NICLAUSE et DUVAL [27] ont montré que ce coefficient d'accommodation a_t est très faible (compris entre 0,1 et 0,4) dans le cas de molécules d'acétaldéhyde heurtant un filament de platine porté à 1000-1300°K. Ce phénomène semble d'ailleurs être très général et peut avoir des conséquences pratiques importantes. LE GOFF [19] a attiré l'attention sur le fait que c'est la température interne T_i des molécules que l'on devrait utiliser dans l'expression d'Arrhenius de la vitesse de réaction. Si l'accommodation de l'énergie interne se fait incomplètement au cours du choc, les deux températures T_i et T_s sont très différentes et le fait de les confondre peut entraîner une grossière erreur dans la détermination de l'énergie d'activation; par exemple, pour une réaction dont l'énergie d'activation vraie serait 40 kcal/mole qui serait étudiée entre 1000 et 1500°K, on trouverait une énergie d'activation apparente de l'ordre de 20 à 30 kcal/mole pour $a_t = 0,1$.

Une autre conséquence de la mauvaise accommodation de l'énergie interne moléculaire réside dans le fait que de faibles variations de la rugosité de la surface réactive peuvent avoir une influence considérable sur la vitesse apparente de la réaction par suite du cumul de l'énergie prise par une molécule au cours des chocs successifs dans une anfractuosité du solide. Par exemple la vitesse apparente de réaction serait multipliée par 10.000 quand la surface passe de l'état parfaitement lisse à un état à peine bosselé (coefficient de rugosité de l'ordre de 2) pour une réaction dont l'énergie d'activation vraie serait 40 kcal/mole et le coefficient d'accommodation $a_t = 0,2$ dans des conditions opératoires précisées par ailleurs [19]. Une telle interprétation a été proposée pour rendre compte, au moins partiellement, de l'empoisonnement progressif de surfaces catalytiques en platine;

la rugosité du filament diminue du fait du remplissage des fissures entre cristallites par du carbone.

CONCLUSION

Etant donné la compétition entre les processus chimiques et les processus physiques diffusionnels dans une réaction hétérogène gaz-solide, le chercheur de laboratoire ne pourra mener à bien sa tâche que s'il est capable de déterminer l'influence de chaque type de processus sur la vitesse globale de réaction.

Comme il a été dit plus haut cette tâche est double: d'une part il doit fournir les paramètres "macrocinétiques" à l'Ingénieur de Génie Chimique; à cet effet, l'influence des processus physiques sera étudiée au laboratoire en reproduisant le plus fidèlement possible des conditions opératoires comparables à celles qui existent dans le réacteur industriel. Si sa tâche est au contraire l'établissement du mécanisme fondamental de la réaction, les conditions expérimentales seront choisies de façon à éliminer (ou du moins contrôler) au maximum les perturbations dues à l'intervention des processus physiques diffusionnels. Malgré les efforts déployés, il n'y a sans doute pas un seul exemple de réaction qui ait pu être étudiée avec des précautions suffisantes pour que tous les facteurs physiques aient été éliminés.

D'autre part à mesure que les physico-chimistes inventent des techniques de plus en plus raffinées pour isoler la réaction chimique pure, ils s'éloignent d'autant plus des conditions opératoires industrielles. Les résultats obtenus en laboratoire ne peuvent plus alors être transposés directement à l'échelle industrielle, mais sont susceptibles de conduire, à longue échéance, à des modifications profondes des procédés industriels.

REFERENCES

- [1] ALLEN P. C. et HINSHELWOOD C. N. *Proc. Roy. Soc.* A1928 **121** 141.
- [2] BEECK O. *Advances in Catalysis* Vol. II p. 151 Academic Press 1950.
- [3] BONNETAIN L. J. *Chim. Phys.* 1959 **56** 486.
- [4] BONNETAIN J., DUVAL X. et LETORT M. C. *R. Acad. Sci. Paris* 1957 **245** 1, 728.
- [5] BOULANGIER F., DUVAL X. et LETORT M. *Proc. Third Buffalo Conf. on Carbon* p. 257, Pergamon Press 1959.
- [6] ERGUN S. J. *Phys. Chem.* 1956 **60** 480.
- [7] GARTON G. et TURKEVICH J. *J. Chim. Phys.* 1954 **51** 515.
- [8] GUERIN H. *Le Problème de la Réactivité des Combustibles Solides*, (Voir: *Dispositifs Expérimentaux*) Dunod 1945.

- [9] GWATHMEY A. T. 1953 *Rec. Chem. Progr.* **14** 117.
- [10] HAUFFE K. *Oxydation von Metallen und Metalllegierungen*, Springer 1956.
- [11] HOUGEN O. A., GAMSON B. W. et THODOS G. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1943 **39** 1.
- [12] HOUGEN O. A. et WILKIE C. R. *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 1945 **41** 445.
- [13] HOYNANT G., DUVAL X. et LETORT M. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1958 **246** 2, 889.
- [14] KNUDSEN J. et KATZ D. L. *Fluid Dynamics and Heat Transfer*, McGraw-Hill 1958.
- [15] KOMAREWSKY V. L., RIESZ C. H. et MORRITZ F. L. *Catalytic Reactions* (Techn. of Organic Chem.) Vol. II Part I, Interscience N.Y. 1950.
- [16] LANGMUIR I. J. *Amer. Chem. Soc.* 1915 **37** 1, 139.
- [17] LANGMUIR I. J. *Amer. Chem. Soc.* 1919 **41** 167.
- [18] LE GOFF P. *J. Chim. Phys.* 1954 **51** 312, 729.
- [19] LE GOFF P. *J. Chim. Phys.* 1956 **53** 359, 369, 380.
- [20] LE GOFF P. et BLANCHARD L. P. *Canad. J. Chem.* 1959 **37** 515; *Conference on Applied Mass Spectrometry*, London, 1958.
- [21] LE GOFF P. et LETORT M. *J. Chim. Phys.* 1956 **53** 480.
- [22] LE GOFF P. et LETORT M. *J. Chim. Phys.* 1957 **54** 3.
- [23] LE GOFF P. et LETORT M. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1954 **239** 970.
- [24] LETORT M. et MAGNONE R. *Chem. Engng. Sci.* 1953 **2** 233.
- [25] LEVA M. *Fluidization*, McGraw-Hill 1959.
- [26] NICLAUSE M. et DUVAL X. *J. Chim. Phys.* 1950 **47** 850.
- [27] NICLAUSE M. et DUVAL X. *J. Chim. Phys.* 1952 **49** 51.
- [28] OULTON T. D. *J. Phys. Coll. Chem.* 1948 **52** 1, 296.
- [29] PICHLER H. *Advances in Catalysis* Vol. 4 p. 271, Academic Press 1952.
- [30] RIES H. E. *Advances in Catalysis* Vol. 4 p. 87, Academic Press 1952.
- [31] SACHLER W. M. H., DORGELO G. et KNAAP W. VAN DER *J. Chim. Phys.* 1954 **51** 490.
- [32] SCHWAB G. M. *Disc. Faraday Soc.* 1950 **8** 166.
- [33] SELWOOD P. W. *Advances in Catalysis* Vol. 3 p. 28, Academic Press 1951.
- [34] SERPINET J. *Thèse*, Nancy 1956.
- [35] WALKER P. L. et RAATS E. *J. Phys. Chem.* 1956 **60** 364.
- [36] WALKER P. L., RUSINKO F. et AUSTIN L. *Gas Reactions of Carbon* (*Advances in Catalysis* Vol. XI), Sous presse.
- [37] WHEELER A. *Advances in Catalysis* Vol. 3 p. 249, Academic Press 1951.
- [38] WICKE E. *Chem. Ing. Tech.* 1957 **29** 219.
- [39] WICKE E. et HEDDEN K. *Z. Electrochem.* 1953 **57** 636.

DISCUSSION

Dr. THOENES: I should like to make one additional remark to the general picture of the various transport phenomena given by Professor Le Goff. On p. 3 the author states that different "régimes" may prevail in intragranular pores of different sizes. The same holds, however, for the intergranular pores in a fixed bed. A minor part of the outer surface of the particles may be in contact with turbulent flow, while the greater part of the surface is in contact with almost stagnant gas, which results in a very much smaller rate of mass transfer. This has been demonstrated by W. H. Denton [1] for the analogous case of heat transfer.

Professor LE GOFF: I agree that the sentence on the diffusion through the thin laminar layer should also take into consideration the presence of stagnant zones.

Professor Schoenemann remarks that in this research practice the physical effects of diffusion were eliminated by enhancing the velocity until the curve of conversion versus space velocity remains unaltered.

Professor KRAMERS: I. J'ai été frappé par l'emploi du mot "perturbations physiques" alors que les phénomènes de transport physiques contribuent à permettre que la transformation chimique se produise.

Il est vrai qu'il est presque impossible, du moins dans le cas de réactions hétérogènes, d'arriver à la cinétique purement chimique. D'autre part il est également presque

impossible d'obtenir des données sur certains phénomènes physiques de transport (diffusion et migration dans les pores) sans réactions chimiques, qu'on pourrait alors appeler "perturbations chimiques".

2. En effet, le lit fluidisé présente certains avantages pour l'étude de la cinétique des réactions chimiques. Cependant, il y a aussi des désavantages.

Professor LE GOFF: Dans les réactions en phase gazeuse homogène il est relativement plus facile d'éliminer les facteurs physiques perturbateurs, car la forme géométrique et les dimensions du réacteur interviennent moins. On observerait par contre une compétition un peu analogue entre facteurs chimiques et facteurs diffusionnels, en solutions très diluées; la diffusion des particules réactives au sein du solvant inerte étant comparable à celle dans les pores d'un solide.

Professor LETORT et Dr. VAN HEERDEN: Sur la question d'utilisation du lit fluidifié pour des études fondamentales le désavantage principal est le phénomène de formation des court-circuits (channeling).

M. ALHÉRIÈRE: L'utilisation de réacteurs de forme conique pour l'emploi des lits fluidifiés permet d'éviter les phénomènes de by-pass et les entraînements de particules très fines. Ce type de réacteur devrait faciliter l'utilisation des lits fluidifiés au laboratoire.

[1] DENTON W. H. *Proc. Gen. Disc. Heat Transfer Inst. Mech. Engrs. & Am. Soc. Mech. Eng.* 1951 370.

13. The reaction between a surface of solid carbon and oxygen

E. F. M. VAN DER HELD

Central Technical Institute T.N.O., Delft, Netherlands

Abstract—This research is divided into two parts: the first one investigates the case that at the surface the CO_2 -pressure is extremely small (temperature higher than 1100°C) and the second part the case that at the surface the CO_2 -pressure is moderate and that oxygen can reach the surface (e.g. surface temperature about 800°C).

From experiments it is clear that in the first case a thin reaction zone exists inside the laminar boundary layer. In this zone CO burns at high temperature (2300°C). As oxygen cannot reach the surface, this zone must deliver the heat for the endothermic gasification of the carbon with CO_2 at an accordingly much lower temperature of the surface (1500°C).

Formulae describing the phenomena in the different sections are given. For the reaction zone the $3/2$ order reaction kinetics is treated completely; for the second and third order reactions only the results of the calculations are given.

In the second case the reaction zone is bounded by the carbon surface. There is a negligible temperature maximum in the gas and the reaction zone is so thick that it can possibly fill the boundary layer. The calculations in this case are only informative, because we have neglected the temperature dependence of the different properties even though there are great temperature differences in this reaction zone, and because we have only treated the second order reaction.

Experiments by GLAUDEMANS and SNELLEMAN (University of Utrecht) and MULDER and DE GRAAF (T.N.O., Delft) confirm the results of the calculations.

Résumé—La recherche est divisée en deux parties: la première s'occupe du cas où la pression de CO_2 à la surface du carbone est extrêmement basse (température supérieure de 1100°C) et la seconde du cas où la pression de CO_2 est modérée et que l'oxygène peut atteindre la surface (par exemple 800°C).

Des expériences ont montré qu'au premier cas il y a dans la couche limite une couche mince de réaction où CO brûle à une température élevée (2300°C). Cette couche fournit la chaleur pour la gazéification endothermique du carbone avec CO_2 à une température dès lors plus basse (1500°C).

Les formules représentant les phénomènes aux sections diverses sont déduites. Pour la couche de réaction la réaction d'ordre $3/2$ est traitée en détail, mais des calculs sur les réactions d'ordre 2 et 3 les résultats sont mentionnées seulement.

Au cas second la couche de réaction touche la surface. Il n'y a pas ou presque pas un maximum de température dans le gaz et la couche de réaction est si épaisse qu'éventuellement elle remplit toute la couche limite. Les calculs pour ce cas ne donnent que des informations globales, parce que nous avons négligé la dépendance des propriétés physiques de la température malgré les grandes différences en température dans la couche et parce que nous avons considéré seulement la réaction d'ordre 2.

Des expériences par GLAUDEMANS et SNELLEMAN (Université d'Utrecht) et MULDER et DE GRAAF (T.N.O., Delft) affirment les résultats des calculs.

Zusammenfassung—Die Untersuchung umfasst zwei Teile; der erste behandelt den Fall dass an der Oberfläche der CO_2 Druck überaus klein ist (Temperatur höher als 1100°C) und der andere den Fall dass der CO_2 Druck merklich ist und auch O_2 die Oberfläche erreichen kann (z.B. eine Temperatur von 800°C).

Aus Versuchen geht hervor dass es im ersten Fall eine Reaktionszone innerhalb der Grenzschicht gibt in welcher CO bei hoher Temperatur (2300°C) verbrennt; diese Zone liefert die Wärme für die endotherme Vergasung von Kohlenstoff mit CO_2 bei einer dementsprechend viel tieferen Temperatur (1500°C).

Formeln zur Beschreibung der Erscheinungen in den verschiedenen Gebieten werden abgeleitet. Bei der Reaktionszone wird die Reaktion $3/2$. Ordnung eingehend behandelt. Von den Reaktionen 2 und 3 Ordnung werden nur die Ergebnisse der Rechnung mitgeteilt.

Im zweiten Fall grenzt die Reaktionszone an der Oberfläche. Es ist nicht oder kaum die Rede von einer Temperaturmaximum im Gas und die Reaktionszone ist so dick dass sie möglicherweise die ganze Grenzschicht ausfüllt. Die Berechnungen für diesen Fall geben nur ungefähre Auskünfte da wir die Abhängigkeit der verschiedenen Stoffeigenschaften von der Temperatur vernachlässigt haben trotz der Möglichkeit von grossen Temperaturunterschieden, und da wir nur die Reaktion 2. Ordnung betrachtet haben.

Versuchen von GLAUDEMANS und SNELLEMAN (Universität Utrecht) und MULDER und DE GRAAF (T.N.O., Delft) unterstützen die rechnerischen Ergebnisse.

INTRODUCTION

FROM the experiments of VAN LOON [3] the following conclusions can be deduced:

At very high gasification rates it appears that:

- (1) the CO_2 -pressure at the surface is extremely small,
- (2) the combustion of CO occurs only in the laminar layer near the surface and
- (3) under normal circumstances the reaction takes place in a reaction zone which is thin against the thickness of the laminar layer.

From this we can conclude that most probably we may assume that there is a Boudouard equilibrium* at the surface and that at temperatures above 800°C the reaction at the surface is endothermic. Then the heat for this reaction is supplied by the reaction zone which, therefore, must have a higher temperature. The reacting gases are transported to the reaction zone by diffusion, i.e. we have a diffusion flame in this zone.

We have made our calculations with three different assumptions about the reaction kinetics in the reaction zone: $3/2$ order, second order and third order.

The differential equations and boundary conditions in the inner region, in the outer region and in the reaction zone are given, and if possible linearized. Then solutions are simple in inner and outer region. In the reaction zone the equations are made dimensionless by transformations and solved by a step by step process. Only the $3/2$ order reaction is treated fully. The results for the two remaining ones are given in tabular form.

The combustion of carbon is a complicated process. We shall consider therefore a very simplified model. We assume:

- (1) a plane coal surface (one-dimensional problem; no porosity),

- (2) a laminar boundary layer with constant thickness,
- (3) ideal mixing of the gases outside the boundary layer,
- (4) physical properties to be constant inside the boundary layer (i.e. no temperature and concentration dependence),
- (5) Boudouard equilibrium at the coal surface,
- (6) the homogeneous reaction rate to be mathematically of the $3/2$ order, second order or third order,
- (7) dissociation of CO_2 to be negligible and
- (8) steady-state.

Then the differential equations run for:

CO_2 :

$$\frac{d}{dx} \left(\rho D_1 \frac{dc_1}{dx} \right) - \frac{d}{dx} (qc_1) = -M_1 r, \quad (1)$$

CO:

$$\frac{d}{dx} \left(\rho D_2 \frac{dc_2}{dx} \right) - \frac{d}{dx} (qc_2) = M_2 r, \quad (2)$$

O_2 :

$$\frac{d}{dx} \left(\rho D_3 \frac{dc_3}{dx} \right) - \frac{d}{dx} (qc_3) = \frac{1}{2} M_3 r, \quad (3)$$

and heat

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \frac{d}{dx} [q(\sum_m c_{pm} c_m)(T - T_R)] + r \frac{W_1}{2} = 0. \quad (4)$$

We shall investigate two cases:

- (A) the case that the temperature is so high that the combustion of CO to CO_2 takes place in a reaction zone which is thin against the thickness of the laminar layer
- (B) the case that the temperature is not so high, but still high enough that the pressure of O_2 can be made zero at the surface.

* $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

HIGH SURFACE TEMPERATURE (CASE A)

In this case three regions can be distinguished (see Figs. 1 and 2):

- (I) no O_2 and $r = 0$, the inner region,
 - (II) no CO and $r = 0$, the outer region and
 - (III) the reaction zone R between (I) and (II).
- Elimination of r from (1) and (2) and integration yields

$$-\frac{\rho D_1 dc_1}{M_1 dx} + \frac{qc_1}{M_1} - \frac{\rho D_2 dc_2}{M_2 dx} + \frac{qc_2}{M_2} = \frac{q}{M_c} \quad (5)$$

the transport of carbon in the three regions.

Elimination of r by addition of (1), (3) and half of (2) and integration yields:

$$-\frac{\rho D_1 dc_1}{M_1 dx} + \frac{qc_1}{M_1} - \frac{\rho D_2 dc_2}{2M_2 dx} + \frac{qc_2}{2M_2} - \frac{\rho D_3 dc_3}{M_3 dx} + \frac{qc_3}{M_3} = 0, \quad (6)$$

the transport of oxygen in the three regions being zero. Eliminating c_2 from (5) and (6) we find:

$$-\frac{\rho D_1 dc_1}{M_1 dx} + \frac{qc_1}{M_1} - 2\frac{\rho D_3 dc_3}{M_3 dx} + 2\frac{qc_3}{M_3} = -\frac{q}{M_c} \quad (7)$$

for all regions, and eliminating c_1 :

$$-\frac{\rho D_2 dc_2}{2M_2 dx} + \frac{qc_2}{2M_2} + \frac{\rho D_3 dc_3}{M_3 dx} - \frac{qc_3}{M_3} = \frac{q}{M_c} \quad (8)$$

for all regions.

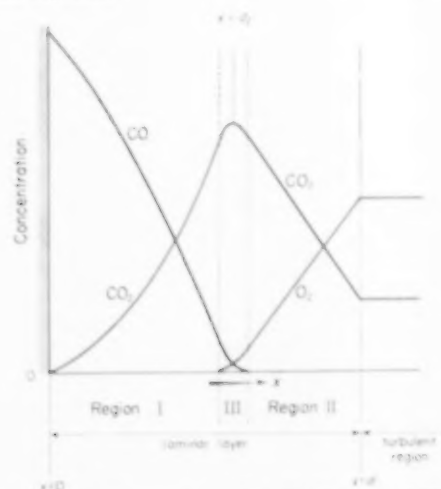


FIG. 1. Qualitative concentration distribution of CO_2 , CO and O_2 in the laminar layer with a narrow reaction zone (N_2 concentration not shown).

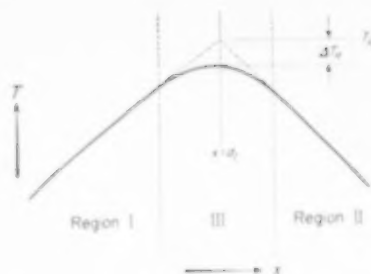


FIG. 2. Temperature distribution in the narrow reaction zone; T_R is found by extrapolation of the temperature curves in regions (I) and (II).

In (I) $c_3 = 0$ and assuming that the ρD -values are independent of temperature and composition we find according to (7) and the surface condition ($x = 0$, $c_1 = c_{1s}$):

$$c_1 = c_{1s} + \frac{M_1}{M_c} \left\{ \exp\left(\frac{qx}{\rho D_1}\right) - 1 \right\} \quad (9)$$

and according to (8)

$$c_2 = 2\frac{M_2}{M_c} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q}{\rho D_2}(d_l - x)\right] \right\}. \quad (10)$$

The exact meaning of d_l is given further on.

Now we imply only that it is the distance of a point inside the reaction zone from the surface. If the reaction zone is very thin c_2 will be zero for $x = d_l$.

In (II) $c_2 = 0$ and with the same assumption on the ρD -values we find:

$$c_1 = c_{1s} \exp\left[-\frac{q}{\rho D_1}(d - x)\right] + \frac{M_1}{M_c} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q}{\rho D_1}(d - x)\right] \right\}, \quad (11)$$

$$c_3 = c_{3s} \exp\left[-\frac{q}{\rho D_3}(d - x)\right] - \frac{M_3}{M_c} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q}{\rho D_3}(d - x)\right] \right\}. \quad (12)$$

If the reaction zone is very thin, c_3 must be zero too for $x = d_l$:

$$0 = c_{3s} \exp\left[-\frac{q}{\rho D_3}(d - d_l)\right] - \frac{M_3}{M_c} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q}{\rho D_3}(d - d_l)\right] \right\}, \quad (13)$$

$$\text{or: } q(d - d_I) = \rho D_3 \ln \left(1 + \frac{M_c}{M_3} c_{3b} \right) \quad (14)$$

At $x = d_I$, c_1 according to (9) and to (11) must have the same value if the reaction zone is very thin. With the aid of (14) we find then:

$$qd_I = \rho D_1 \ln \left[2 - \frac{M_c}{M_1} c_{1s} - \left(1 - \frac{M_c}{M_1} c_{1s} \right) \left(1 + \frac{M_c}{M_3} c_{3b} \right)^{-D_3/D_1} \right] \quad (15)$$

and

$$qd = \rho D_1 \ln \left[\left(2 - \frac{M_c}{M_1} c_{1s} \right) \left(1 + \frac{M_c}{M_3} c_{3b} \right)^{D_3/D_1} - 1 + \frac{M_c}{M_1} c_{1s} \right] \quad (16)$$

Assuming $\sum c_{p,m}$ to be constant $= c_p$ we get for the temperature in region (I)

$$T - T_R = \left(-\frac{W_{2R}}{M_c c_p} + \frac{Q_s}{q c_p} \right) \left\{ \exp \left[\frac{q c_p}{\lambda} (x - d_I) \right] - 1 \right\} \quad (17)$$

and in region (II):

$$T - T_R = \left[-\frac{(W_1 + W_2)_R}{M_c c_p} + \frac{Q_s}{q c_p} \right] \left\{ \exp \left[\frac{q c_p}{\lambda} (x - d_I) \right] - 1 \right\} \quad (18)$$

Putting $x = 0$ in (17) and eliminating d_I with the aid of (15) we find:

$$T_s - T_R = \left(-\frac{W_{2R}}{M_c c_p} + \frac{Q_s}{q c_p} \right) \times \left\{ \left[2 - \frac{M_c}{M_1} c_{1s} - \left(1 - \frac{M_c}{M_1} c_{1s} \right) \times \left(1 + \frac{M_c}{M_3} c_{3b} \right)^{-D_3/D_1} \right]^{-1/\lambda c_1} - 1 \right\} \quad (19)$$

And putting $x = d$ in (18) and eliminating $(d - d_I)$ with the aid of (14):

$$T_b - T_R = \left[-\frac{(W_1 + W_2)_R}{M_c c_p} + \frac{Q_s}{q c_p} \right] \left[\left(1 + \frac{M_c}{M_3} c_{3b} \right)^{1/\lambda c_3} - 1 \right] \quad (20)$$

In (III), the reaction zone, c_2 and c_3 are small. So the error will be small if we read $(D_2/D_1)(qc_2/M_2)$ and $(D_3/D_1)(qc_3/M_3)$ instead of qc_2/M_2 and qc_3/M_3 in formulae (6) and (7).

Now integration is possible and yields:

$$c_1 + \frac{1}{2} \frac{D_2 M_1}{D_1 M_2} c_2 + \frac{D_3 M_1}{D_1 M_3} c_3 = c_{1R} \exp \left\{ \frac{q}{\rho D_1} (x - d_I) \right\} \quad (21)$$

$$\text{and } \frac{D_2 M_1}{D_1 M_2} c_2 - 2 \frac{D_3 M_1}{D_1 M_3} c_3 = -2 \frac{M_1}{M_c} \left\{ \exp \left[\frac{q}{\rho D_1} (x - d_I) \right] - 1 \right\} \quad (22)$$

As in the reaction zone $d/dx(qc_2)$ and $d/dx(qc_3)$ are small against $M_2 r$ and $\frac{1}{2} M_3 r$ we shall neglect these terms. Moreover, we assume that the temperature inside the reaction zone is almost constant in such a way that we may use the mean values of the reaction rate constants. We will now discuss the solution for a 3/2 order rate equation. With GAYDON [1] we assume that the reaction $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ leads to a highly excited state of the carbon dioxide molecule with a long half-lifetime represented by CO_2^* and that there is thus constant equilibrium between CO_2^* , CO and O_2 . The reaction rate is determined in this case by the change $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2$, hence a mono-molecular reaction:

$$r = k^*(\text{CO}_2^*) \quad (23)$$

But the concentration of CO_2^* will be given by the equilibrium:

$$K^* = \frac{(\text{CO}_2^*)^2}{(\text{O}_2)(\text{CO})^2} \quad (24)$$

$$\text{so } r = k^* K^{*1/2} (\text{O}_2)^{1/2} (\text{CO}) \quad (25)$$

or at constant pressure and "constant" temperature

$$r = k c_3^{1/2} c_2 \quad (26)$$

which is mathematically a 3/2 order rate equation.† Inside a thin reaction zone we may write $1 + q/\rho D (x - d_I)$ instead of $\exp q/\rho D (x - d_I)$. Moreover

† See note added in proof p. 312.

we make all equations dimensionless by the transformations:

$$x - d_1 = \left[\frac{\rho^3 M_c D_2^2 D_3}{q k^2 M_2^2 M_3} \right]^{1/5} x_{3/2} \quad (27a)$$

$$c_1 = \frac{M_1}{D_1} \left[\frac{q^4 D_2^2 D_3}{\rho^2 k^2 M_2^2 M_3 M_c^4} \right]^{1/5} h_{3/2} \quad (27b)$$

$$c_2 = 2 \left[\frac{q^4 M_2^2 D_3}{\rho^2 k^2 M_3 M_c^4 D_2^2} \right]^{1/5} y_{3/2} \quad (27c)$$

$$c_3 = \left[\frac{q^2 M_2^2 D_2}{\rho k M_3 M_c^2 D_3^2} \right]^{2/5} z_{3/2} \quad (27d)$$

$$T = \frac{W_{1R}}{\lambda} \left[\frac{\rho^3 q^4 D_2^2 D_3}{k^2 M_2^2 M_3 M_c^4} \right]^{1/5} \tau_{3/2} \quad (27e)$$

Then (2) and (26) give:

$$y_{3/2}'' = y_{3/2}(y_{3/2} + x_{3/2})^{1/2} \quad (28)$$

(2), (26), (21) and (22) give

$$z_{3/2}'' = z_{3/2}^{1/2}(z_{3/2} - x_{3/2}) \quad (29)$$

and $h_{3/2} = h_{3/2R} - 2y_{3/2} - x_{3/2}$ (30)

With the boundary conditions

$$x_{3/2} \rightarrow -\infty \quad y_{3/2} + x_{3/2} = 0 \text{ and } z_{3/2} = 0 \quad (31a)$$

$$x_{3/2} \rightarrow +\infty \quad y_{3/2} = 0 \text{ and } z_{3/2} - x_{3/2} = 0 \quad (31b)$$

The functions $y_{3/2}$ and $\tau_{3/2}$ are given in Tables 1 and 2, the functions $z_{3/2}$ and $h_{3/2} - h_{3/2R}$ can be found with the formulae $z_{3/2} = y_{3/2} + x_{3/2}$ and (30). These functions are shown in Figs. 3 and 4.

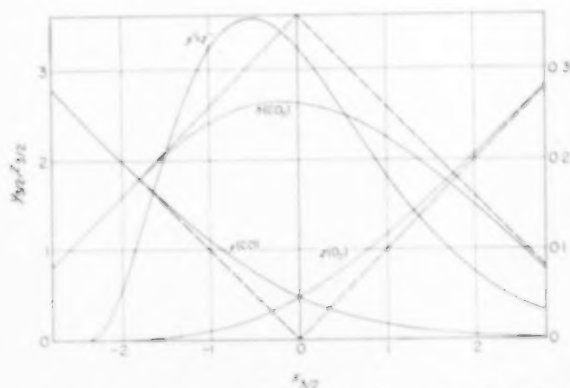


Fig. 3. Distribution of dimensionless concentrations in reaction zone for 3/2 order reaction (compare Table 1).

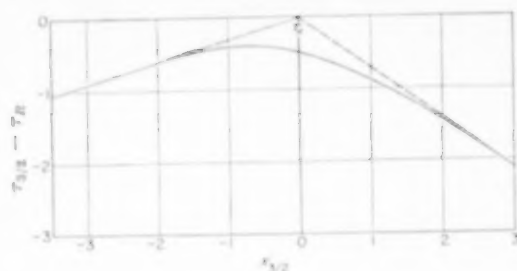


Fig. 4. Distribution of dimensionless temperature in reaction zone for 3/2 order reaction (compare Table 2).

The temperature distribution can be found with the formula

$$\tau_{3/2} = \tau_R - \left\{ \left(\frac{W_1 + W_2}{W_1} \right)_R - \frac{Q_s M_c}{q W_{1R}} \right\} x_{3/2} - y_{3/2} \quad (32)$$

At the maximum $dT/dx = 0$ or $y_{3/2}' = -1 - (W_2/W_1)_R + [(Q_s M_c)/(q W_{1R})]$. In Table 1 the appropriate values of $x_{3/2}$ and $y_{3/2}$ can be found by interpolation. If we choose as limits of the reaction zone the x -values where the reaction rate is only 5 per cent of its maximum value, the dimensionless thickness of the reaction zone $d_{3/2} = 5.455$. Then we can write for (32):

$$\Delta T_R = T_R - T_{peak} = -G(W_{1R}/\lambda M_c) q d_R \quad (33)$$

with

$$G = \frac{\{[(W_1 + W_2)/W_1]_R - [(Q_s M_c)/(q W_{1R})]\} x_{3/2} + y_{3/2}}{d_{3/2}}$$

In conjunction with formula (16) q can be eliminated from formula (33). Similar calculations can be made for second and third order rate equations. The transformations to be used and the resulting differential equations are given in the Appendix. For their solutions, see Tables 3, 4, 5 and 6.

The temperature in diffusion flames can be higher than the maximum temperature in explosion flames for two reasons:

- (1) The gases in a diffusion flame not taking part in the reaction do not flow across the reaction zone and so have not to be heated as in the explosion flames.

The reaction between a surface of solid carbon and oxygen

Table 1. Values of y satisfying the differential equation (28) $y'' = y(y + x)^{1/2}$ with boundary conditions: $x \rightarrow \infty$: $y \rightarrow 0$ and $x \rightarrow -\infty$: $y \rightarrow -x$ (3/2 order reaction)

x	y	$-y'$	y''	x	y	$-y'$	y''	x	y	$-y'$	y''
-2.4026	2.402600	1.000000	0.000000	-0.2	0.5675	0.5099	0.3440	2.0	0.0518	0.0645	0.0742
-2.4	2.400000	1.000000	0.000003	-0.1	0.5182	0.4760	0.3351	2.1	0.0457	0.0575	0.0670
-2.3	2.300004	0.9998	0.0048	0.0	0.4722	0.4430	0.3245	2.2	0.0403	0.0511	0.0603
-2.2	2.20006	0.9988	0.0174	0.1	0.4295	0.4111	0.3125	2.3	0.0355	0.0454	0.0542
-2.1	2.1003	0.9961	0.0364	0.2	0.3899	0.3805	0.2995	2.4	0.0312	0.0403	0.0486
-2.0	2.0009	0.9914	0.0603	0.3	0.3533	0.3513	0.2856	2.5	0.0274	0.0357	0.0435
-1.9	1.9021	0.9840	0.0879	0.4	0.3196	0.3234	0.2711	2.6	0.0240	0.0315	0.0389
-1.8	1.8042	0.9738	0.1175	0.5	0.2886	0.2971	0.2563	2.7	0.0210	0.0279	0.0347
-1.7	1.7075	0.9605	0.1482	0.6	0.2601	0.2722	0.2412	2.8	0.0184	0.0246	0.0309
-1.6	1.6123	0.9441	0.1788	0.7	0.2341	0.2488	0.2262	2.9	0.0161	0.0217	0.0275
-1.5	1.5189	0.9248	0.2085	0.8	0.2103	0.2269	0.2114	3.0	0.0141	0.0191	0.0244
-1.4	1.4275	0.9025	0.2367	0.9	0.1886	0.2065	0.1968	3.1	0.0123	0.0168	0.0217
-1.3	1.3385	0.8775	0.2626	1.0	0.1689	0.1876	0.1826	3.2	0.0107	0.0147	0.0192
-1.2	1.2521	0.8501	0.2858	1.1	0.1510	0.1700	0.1689	3.3	0.00933	0.0129	0.0170
-1.1	1.1686	0.8205	0.3060	1.2	0.1348	0.1537	0.1558	3.4	0.00812	0.0113	0.0150
-1.0	1.0881	0.7891	0.3229	1.3	0.1202	0.1388	0.1433	3.5	0.00706	0.00989	0.0132
-0.9	1.0108	0.7560	0.3365	1.4	0.1070	0.1251	0.1314	3.6	0.00613	0.00865	0.0116
-0.8	0.9369	0.7220	0.3467	1.5	0.0951	0.1125	0.1202	3.7	0.00533	0.00755	0.0102
-0.7	0.8665	0.6869	0.3535	1.6	0.0845	0.1010	0.1096	3.8	0.00462	0.00659	0.00901
-0.6	0.7996	0.6514	0.3572	1.7	0.0749	0.0905	0.0998	3.9	0.00400	0.00574	0.00791
-0.5	0.7362	0.6157	0.3578	1.8	0.0663	0.0810	0.0906	4.0	0.00346	0.00500	0.00693
-0.4	0.6764	0.5800	0.3556	1.9	0.0587	0.0724	0.0821	4.1	0.00300	0.00435	0.00607
-0.3	0.6202	0.5447	0.3509					4.2	0.00259	0.00378	0.00531

Table 2. Reduced temperature distribution in reaction zone (3/2 order reaction)

x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$
-4.2	-1.2805	-1.9	-0.5814	0.4	-0.5976	2.7	-1.8979
-4.1	-1.2500	-1.8	-0.5530	0.5	-0.6361	2.8	-1.9648
-4.0	-1.2195	-1.7	-0.5258	0.6	-0.6772	2.9	-2.0320
-3.9	-1.1890	-1.6	-0.5001	0.7	-0.7206	3.0	-2.0994
-3.8	-1.1585	-1.5	-0.4762	0.8	-0.7664	3.1	-2.1672
-3.7	-1.1281	-1.4	-0.4543	0.9	-0.8142	3.2	-2.2351
-3.6	-1.0976	-1.3	-0.4348	1.0	-0.8640	3.3	-2.3032
-3.5	-1.0671	-1.2	-0.4180	1.1	-0.9157	3.4	-2.3715
-3.4	-1.0366	-1.1	-0.4039	1.2	-0.9690	3.5	-2.4400
-3.3	-1.0061	-1.0	-0.3930	1.3	-1.0239	3.6	-2.5086
-3.2	-0.9756	-0.9	-0.3852	1.4	-1.0802	3.7	-2.5773
-3.1	-0.9451	-0.8	-0.3808	1.5	-1.1378	3.8	-2.6461
-3.0	-0.9146	-0.7	-0.3799	1.6	-1.1967	3.9	-2.7150
-2.9	-0.8841	-0.6	-0.3825	1.7	-1.2566	4.0	-2.7839
-2.8	-0.8537	-0.5	-0.3886	1.8	-1.3175	4.1	-2.8530
-2.7	-0.8232	-0.4	-0.3984	1.9	-1.3794	4.2	-2.9221
-2.6	-0.7927	-0.3	-0.4117	2.0	-1.4420		
-2.5	-0.7622	-0.2	-0.4284	2.1	-1.5055		
-2.4	-0.7317	-0.1	-0.4487	2.2	-1.5695		
-2.3	-0.7012	0.0	-0.4722	2.3	-1.6342		
-2.2	-0.6708	0.1	-0.4990	2.4	-1.6995		
-2.1	-0.6405	0.2	-0.5290	2.5	-1.7652		
-2.0	-0.6107	0.3	-0.5619	2.6	-1.8313		

Table 3. Values of y satisfying the differential equation $y'' = y(y + x)$
with boundary conditions: $x \rightarrow \infty$; $y \rightarrow 0$ and $x \rightarrow -\infty$; $y \rightarrow -x$
(second order reaction)

x	y	$-y'$	y''	x	y	$-y'$	y''	x	y	$-y'$	y''
-4.2	4.20084	0.99823	0.00355	-1.4	1.51186	0.84909	0.16910	1.5	0.09769	0.13466	0.15590
-4.1	4.10104	0.99783	0.00427	-1.3	1.42782	0.83151	0.18249	1.6	0.08489	0.11972	0.14300
-4.0	4.00128	0.99736	0.00512	-1.2	1.34561	0.81258	0.19591	1.7	0.07361	0.10604	0.13053
-3.9	3.90157	0.99681	0.00612	-1.1	1.26535	0.79232	0.20921	1.8	0.06364	0.09359	0.11858
-3.8	3.80192	0.99615	0.00730	-1.0	1.18719	0.77075	0.22221	1.9	0.05485	0.08231	0.10721
-3.7	3.70235	0.99535	0.00869	-0.9	1.11124	0.74790	0.23473	2.0	0.04714	0.07212	0.09648
-3.6	3.60286	0.99441	0.01030	-0.8	1.03765	0.72382	0.24658	2.1	0.04039	0.06298	0.08643
-3.5	3.50348	0.99329	0.01217	-0.7	0.96652	0.69860	0.25758	2.2	0.03451	0.05481	0.07709
-3.4	3.40421	0.99197	0.01433	-0.6	0.89796	0.67234	0.26755	2.3	0.02940	0.04754	0.06847
-3.3	3.30509	0.99041	0.01682	-0.5	0.83208	0.64513	0.27631	2.4	0.02498	0.04109	0.06055
-3.2	3.20614	0.98859	0.01967	-0.4	0.76896	0.61712	0.28371	2.5	0.02116	0.03540	0.05332
-3.1	3.10738	0.98646	0.02293	-0.3	0.70868	0.58844	0.28962	2.6	0.01787	0.03040	0.04677
-3.0	3.00886	0.98399	0.02664	-0.2	0.65129	0.55925	0.29392	2.7	0.01506	0.02602	0.04087
-2.9	2.91060	0.98111	0.03084	-0.1	0.59684	0.52971	0.29653	2.8	0.01265	0.02220	0.03557
-2.8	2.81265	0.97780	0.03557	0.0	0.54535	0.50000	0.29741	2.9	0.01060	0.01889	0.03084
-2.7	2.71506	0.97398	0.04087	0.1	0.49684	0.47029	0.29653	3.0	0.00886	0.01601	0.02664
-2.6	2.61787	0.96960	0.04677	0.2	0.45129	0.44075	0.29392	3.1	0.00738	0.01354	0.02293
-2.5	2.52116	0.96460	0.05332	0.3	0.40868	0.41156	0.28962	3.2	0.00614	0.01141	0.01967
-2.4	2.42498	0.95891	0.06055	0.4	0.36896	0.38288	0.28371	3.3	0.00509	0.00959	0.01682
-2.3	2.32940	0.95246	0.06847	0.5	0.33208	0.35487	0.27631	3.4	0.00421	0.00803	0.01433
-2.2	2.23451	0.94519	0.07709	0.6	0.29796	0.32766	0.26755	3.5	0.00348	0.00671	0.01217
-2.1	2.14039	0.93702	0.08643	0.7	0.26652	0.30140	0.25758	3.6	0.00286	0.00559	0.01030
-2.0	2.04714	0.92788	0.09648	0.8	0.23765	0.27618	0.24658	3.7	0.00235	0.00465	0.00869
-1.9	1.95485	0.91769	0.10721	0.9	0.21124	0.25210	0.23473	3.8	0.00192	0.00385	0.00730
-1.8	1.86364	0.90641	0.11858	1.0	0.18719	0.22925	0.22221	3.9	0.00157	0.00319	0.00612
-1.7	1.77361	0.89396	0.13053	1.1	0.16535	0.20768	0.20921	4.0	0.00128	0.00264	0.00512
-1.6	1.68489	0.88028	0.14300	1.2	0.14561	0.18742	0.19591	4.1	0.00104	0.00217	0.00427
-1.5	1.59760	0.86534	0.15590	1.3	0.12782	0.16849	0.18249	4.2	0.00084	0.00177	0.00355
				1.4	0.11186	0.15091	0.16910				

Table 4. Reduced temperature distribution in reaction zone
(second order reaction)

x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$	x	$\tau - \tau_R$
-4.2	-1.28134	-2.5	-0.78336	-0.8	-0.48155	0.9	-0.83685	2.6	-1.82518
-4.1	-1.25105	-2.4	-0.75669	-0.7	-0.47994	1.0	-0.88231	2.7	-1.89188
-4.0	-1.22080	-2.3	-0.73062	-0.6	-0.48089	1.1	-0.92998	2.8	-1.95899
-3.9	-1.19060	-2.2	-0.70525	-0.5	-0.48452	1.2	-0.97975	2.9	-2.02645
-3.8	-1.16046	-2.1	-0.68064	-0.4	-0.49091	1.3	-1.03148	3.0	-2.09422
-3.7	-1.13041	-2.0	-0.65690	-0.3	-0.50014	1.4	-1.08503	3.1	-2.16225
-3.6	-1.10043	-1.9	-0.63412	-0.2	-0.51227	1.5	-1.14028	3.2	-2.23052
-3.5	-1.07056	-1.8	-0.61242	-0.1	-0.52733	1.6	-1.19708	3.3	-2.29899
-3.4	-1.04080	-1.7	-0.59191	0.0	-0.54535	1.7	-1.25531	3.4	-2.36762
-3.3	-1.01119	-1.6	-0.57270	0.1	-0.56635	1.8	-1.31486	3.5	-2.43640
-3.2	-0.98176	-1.5	-0.55492	0.2	-0.59031	1.9	-1.37558	3.6	-2.50529
-3.1	-0.95251	-1.4	-0.53869	0.3	-0.61722	2.0	-1.43738	3.7	-2.57429
-3.0	-0.92350	-1.3	-0.52416	0.4	-0.64701	2.1	-1.50014	3.8	-2.64338
-2.9	-0.89475	-1.2	-0.51147	0.5	-0.67964	2.2	-1.56377	3.9	-2.71254
-2.8	-0.86631	-1.1	-0.50072	0.6	-0.71503	2.3	-1.62818	4.0	-2.78176
-2.7	-0.83824	-1.0	-0.49207	0.7	-0.75310	2.4	-1.69327	4.1	-2.85103
-2.6	-0.81056	-0.9	-0.48563	0.8	-0.79375	2.5	-1.75896	4.2	-2.92034

Table 5. Values of y satisfying the differential equation $y'' = y^2(y + x)$ with boundary conditions: $x \rightarrow \infty$; $y \rightarrow 0$ and $x \rightarrow -\infty$; $y \rightarrow -x$ (third order reaction)

x	y	y'	y''	x	y	y'	y''	x	y	y'	y''
-3.2	3.20120	-0.9962	0.0122	-0.6	0.9408	-0.5889	0.303	1.9	0.1934	-0.1125	0.0782
-3.1	3.10166	-0.9949	0.0160	-0.5	0.8834	-0.5588	0.299	2.0	0.1825	-0.1050	0.0727
-3.0	3.0023	-0.9932	0.0205	-0.4	0.8290	-0.5292	0.294	2.1	0.1723	-0.0980	0.0676
-2.9	2.9031	-0.9910	0.0260	-0.3	0.7775	-0.5001	0.288	2.2	0.1628	-0.0915	0.0627
-2.8	2.8042	-0.9882	0.0328	-0.2	0.7289	-0.4717	0.280	2.3	0.1504	-0.0855	0.0581
-2.7	2.7057	-0.9846	0.0415	-0.1	0.6831	-0.4440	0.272	2.4	0.1457	-0.0799	0.0540
-2.6	2.6075	-0.9805	0.0507	0.0	0.6400	-0.4174	0.262	2.5	0.1380	-0.0747	0.0501
-2.5	2.5098	-0.9750	0.0617	0.1	0.5995	-0.3918	0.251	2.6	0.1308	-0.0699	0.0467
-2.4	2.4126	-0.9687	0.0731	0.2	0.5616	-0.3672	0.240	2.7	0.1240	-0.0654	0.0434
-2.3	2.3161	-0.9609	0.0863	0.3	0.5260	-0.3438	0.229	2.8	0.1176	-0.0612	0.0403
-2.2	2.2204	-0.9516	0.101	0.4	0.4928	-0.3215	0.218	2.9	0.1116	-0.0573	0.0375
-2.1	2.1257	-0.9408	0.116	0.5	0.4617	-0.3003	0.206	3.0	0.1060	-0.0538	0.0350
-2.0	2.0323	-0.9282	0.1335	0.6	0.4327	-0.2803	0.194	3.1	0.1008	-0.0505	0.0327
-1.9	1.9401	-0.9139	0.151	0.7	0.4056	-0.2615	0.182	3.2	0.0958	-0.0474	0.0302
-1.8	1.8495	-0.8978	0.169	0.8	0.3803	-0.2439	0.171	3.3	0.0912	-0.0445	0.0281
-1.7	1.7605	-0.8799	0.187	0.9	0.3568	-0.2274	0.160	3.4	0.0868	-0.0418	0.0262
-1.6	1.6735	-0.8601	0.206	1.0	0.3348	-0.2120	0.149	3.5	0.0827	-0.0394	0.0245
-1.5	1.5886	-0.8386	0.224	1.1	0.3143	-0.1976	0.139	3.6	0.0788	-0.0371	0.0229
-1.4	1.5059	-0.8154	0.240	1.2	0.2952	-0.1842	0.130	3.7	0.0751	-0.0349	0.0213
-1.3	1.4256	-0.7906	0.255	1.3	0.2774	-0.1716	0.122	3.8	0.0716	-0.0329	0.0198
-1.2	1.3478	-0.7644	0.269	1.4	0.2608	-0.1598	0.114	3.9	0.0684	-0.0311	0.0186
-1.1	1.2727	-0.7370	0.280	1.5	0.2454	-0.1488	0.106	4.0	0.0654	-0.0294	0.0174
-1.0	1.2004	-0.7085	0.290	1.6	0.2310	-0.1386	0.0977	4.1	0.0625	-0.0278	0.0164
-0.9	1.1310	-0.6792	0.296	1.7	0.2176	-0.1293	0.0907	4.2	0.0598	-0.0262	0.0152
-0.8	1.0646	-0.6494	0.300	1.8	0.2051	-0.1206	0.0842				
-0.7	1.0012	-0.6192	0.303								

Table 6. Reduced temperature distribution in reaction zone (third order reaction)

x	$T - T_R$	x	$T - T_R$	x	$T - T_R$	x	$T - T_R$	x	$T - T_R$
-3.2	-0.9768	-1.7	-0.5788	-0.2	-0.5899	1.3	-1.1811	2.8	-2.0639
-3.1	-0.9468	-1.6	-0.5613	-0.1	-0.6136	1.4	-1.2340	2.9	-2.1274
-3.0	-0.9169	-1.5	-0.5459	0.0	-0.6400	1.5	-1.2881	3.0	-2.1914
-2.9	-0.8873	-1.4	-0.5327	0.1	-0.6690	1.6	-1.3432	3.1	-2.2557
-2.8	-0.8579	-1.3	-0.5219	0.2	-0.7006	1.7	-1.3993	3.2	-2.3202
-2.7	-0.8289	-1.2	-0.5137	0.3	-0.7345	1.8	-1.4563	3.3	-2.3851
-2.6	-0.8002	-1.1	-0.5081	0.4	-0.7708	1.9	-1.5141	3.4	-2.4502
-2.5	-0.7720	-1.0	-0.5053	0.5	-0.8093	2.0	-1.5727	3.5	-2.5156
-2.4	-0.7443	-0.9	-0.5054	0.6	-0.8498	2.1	-1.6321	3.6	-2.5812
-2.3	-0.7173	-0.8	-0.5085	0.7	-0.8922	2.2	-1.6921	3.7	-2.6470
-2.2	-0.6911	-0.7	-0.5146	0.8	-0.9364	2.3	-1.7492	3.8	-2.7131
-2.1	-0.6659	-0.6	-0.5237	0.9	-0.9824	2.4	-1.8140	3.9	-2.7794
-2.0	-0.6421	-0.5	-0.5358	1.0	-1.0299	2.5	-1.8758	4.0	-2.8459
-1.9	-0.6194	-0.4	-0.5510	1.1	-1.0789	2.6	-1.9381	4.1	-2.9125
-1.8	-0.5983	-0.3	-0.5690	1.2	-1.1293	2.7	-2.0008	4.2	-2.9793

- (2) The reacting gases and the reaction products are transported by diffusion in counterflow with exchange of heat. Thus the reacting gases reach the reaction zone with the high temperature at which the reaction products leave this zone. The heat produced in the reaction zone can be used fully for the maintenance of the temperature field in the outer sections of the flame. Therefore, the phenomena determining the temperature in both cases differ so much that the maximum of the temperature, which can be calculated from the composition and the condition of the gas before an explosion, has no meaning in diffusion flames.

If $Q_s = 0$, $T_b = 300^\circ\text{K}$, $c_{1b} = c_{1s} = 0$ and $c_{3b} = 0.232$, the temperature at the reaction zone will be some degrees below T_R , the temperature in this zone at extreme thinness. According to formula (20) T_R is:

$$T_R = 300 + \frac{92500}{12 \times 0.30} \left[\left(1 + \frac{12}{32} \times 0.232 \right)^1 - 1 \right] = 2540^\circ\text{K} = 2270^\circ\text{C}.$$

The surface temperature will be in this case (19):

$$T_s = 2540 + \frac{38000}{12 \times 0.30} \times \left\{ \left[2 - \left(1 + \frac{12}{32} \times 0.232 \right)^{-1.29} \right]^{-0.75} - 1 \right\} = 1800^\circ\text{K} = 1530^\circ\text{C}.$$

The assumption made in the beginning that dissociation is negligible was subsequently found to be slightly inaccurate because of the high temperature of the reaction zone. This high temperature is affected by the temperature of the carbon surface.

If we use a cool carbon monoxide delivering surface instead, the temperature of the reaction zone will not be so high and the depth of this zone will be given by our formulae. Therefore, in the physical laboratory of the University of Utrecht an experiment was performed with a flat box into which CO could diffuse homogeneously through the bottom and O_2 through the top, CO_2 leaving the box in both directions. The temperature

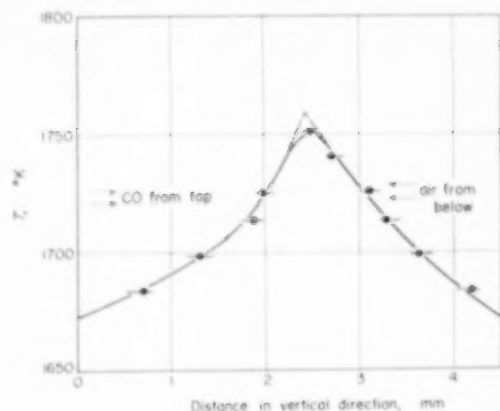


FIG. 5. Measured temperature distribution in the reaction zone of a CO-air diffusion flame [3].

distribution was measured optically by GLAUDEMANS and SNELLEMAN [2]. The results are given in Fig. 5. As is seen from the extrapolated curves the reaction zone has a depth of about 0.42 mm. The distance between top and bottom of the box was 25 mm. Thus $d_R/d = 0.017$. Putting $Q_s = 0$ we find $G = 0.068$ and $\Delta T_R = 6.4^\circ\text{C}$, while the extrapolation yields 8°C .

Assuming the heat flows in both directions to be equal and the temperatures of top and bottom to be room temperature we find:

$$T_R = T_b + (W_{1R})/(2M_s c_p) \times \{ [1 + (M_c/M_s) c_{3b}]^{1/1.29} - 1 \} = 1880^\circ\text{K}$$

and the maximum temperature $1880.6.8 \approx 1870^\circ\text{K}$ (1600°C). The peak temperature measured by GLAUDEMANS and SNELLEMAN was 1750°K (1480°C).

Given the inaccuracy of the measurements, the simplifications in the calculations and the inaccuracy of the data used for them, the agreement of these values is satisfactory.

SURFACE TEMPERATURES UNDER 1400°K (CASE B)

If the physical resistance determines the rate of the process, we may assume that the gas composition at the surface is governed by the Boudouard (generator gas) equilibrium.

The reaction between a surface of solid carbon and oxygen

Table 7. Values of y_2 , z_2 , h_2 and τ_2 , if the carbon surface is located in the reaction zone and if for $x_2 \rightarrow \infty$ the y_2 value has fallen to one-half of the original value (second order reaction)

x_2	y_2 (CO)	z_2 (O ₂)	$h_2 - h_R$ (CO ₂)	$\tau_2 - \tau_R$ (T)
-0.3293*	0.3293	0.0	-0.3293	-0.1004
-0.32	0.3273	0.0073	-0.3346	-0.1049
-0.16	0.2919	0.1319	-0.4238	-0.1807
0	0.2574	0.2574	-0.5148	-0.2574
0.16	0.2246	0.3846	-0.6092	-0.3358
0.32	0.1940	0.5140	-0.7080	-0.4164
0.48	0.1659	0.6459	-0.8118	-0.4996
0.64	0.1404	0.7804	-0.9208	-0.5853
0.80	0.1178	0.9178	-1.0356	-0.6739
0.96	0.0978	1.0578	-1.1556	-0.7651
1.12	0.0806	1.2006	-1.2812	-0.8591
1.28	0.0656	1.3456	-1.4113	-0.9556
1.44	0.0530	1.4930	-1.5461	-1.0542
1.60	0.0425	1.6425	-1.6850	-1.1549
1.76	0.0338	1.7938	-1.8277	-1.2572
1.92	0.0267	1.9467	-1.9734	-1.3613
2.08	0.0209	2.1009	-2.1219	-1.4667
2.24	0.0163	2.2563	-2.2727	-1.5733
2.40	0.0127	2.4127	-2.4254	-1.6810
2.56	0.0098	2.5698	-2.5796	-1.7893
2.72	0.0074	2.7274	-2.7349	-1.8982
2.88	0.0057	2.8857	-2.8914	-2.0076
3.04	0.0043	3.0443	-3.0486	-2.1175
3.20	0.0032	3.2032	-3.2064	-2.2276
3.36	0.0023	3.3623	-3.3647	-2.3380
3.52	0.0017	3.5217	-3.5235	-2.4486

*carbon surface.

Combining (9) and (10) we find:

$$c_{2s} = 2(M_2/M_c) \times \\ \times \{1 - [1 + (M_c/M_1)(c_{1s} - c_{1s})]^{-(D_1/D_2)}\}; \quad (34)$$

as $D_1/D_2 \approx 1$ we may write for (34):

$$c_{2s} = 2 \frac{M_2 D_1}{M_1 D_2} (c_{1s} - c_{1s}) = 2 \frac{M_2 D_1}{M_1 D_2} \left(c_{1s} - \frac{c_{2s}^2}{K} \right)$$

with $K = c_{2s}^2/c_{1s}$, the constant for the Boudouard equilibrium. The final result is:

$$c_{2s} = - \frac{M_1 D_2}{4 M_2 D_1} K + \sqrt{\frac{M_1^2 D_2^2}{16 M_2^2 D_1^2} K^2 + K c_{1s}} \quad (35a)$$

$$\text{and } c_{1s} = c_{2s}^2 / K. \quad (35b)$$

At temperatures below 800 °K, the CO-pressure at the surface is so low that the solid surface is

located in the reaction zone. Gasification takes place partly if not entirely through O₂. At the surface the oxygen pressure is so low under all conditions which technically occur that it can be assumed to be zero. The boundary condition (31a) now becomes $y_{3/2} = -x_{3/2}$ for $x_{3/2} = x_s$, the value of $x_{3/2}$ at the surface (x_s is negative and approaches zero with a falling temperature).

As an example, only the function y_2 for the case of a second order reaction has been worked out which for high x_2 values has half the values y_2 of the undisturbed reaction zone (Table 7). It comes out that x_s is then -0.3293*. All other dimensionless values can then be computed easily.

*Figs. 6, 7 and 8 show the concentration and temperature distributions for this example in comparison with the results for an undisturbed reaction zone.

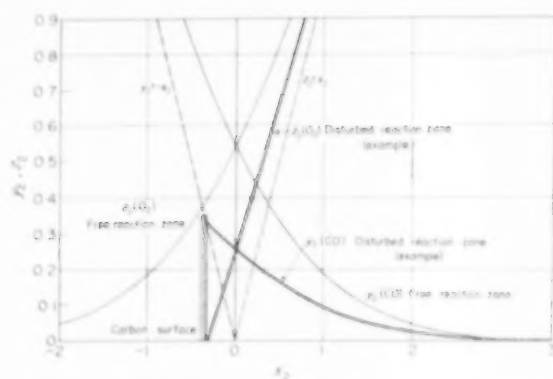


FIG. 6. Distribution of dimensionless concentrations of CO and O₂ for a second order reaction; comparison between case (A) (free reaction zone) and a case (B) (disturbed).

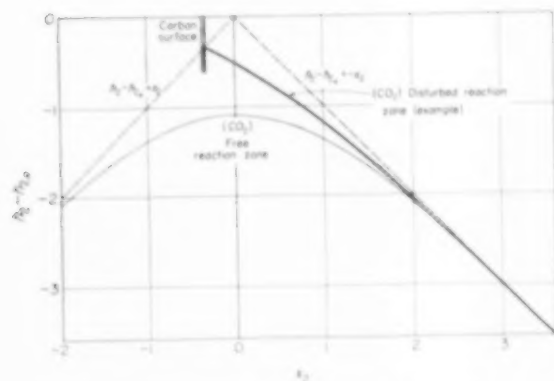


FIG. 7. Distribution of dimensionless CO₂ concentration for a second order reaction; comparison between case (A) (free reaction zone) and a case (B) (disturbed).

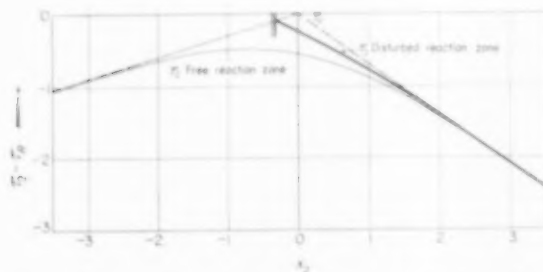


FIG. 8. Dimensionless temperature distribution for a second order reaction; comparison between case (A) (free reaction zone) and a case (B) (disturbed).

The only unknown quantity is the reaction rate of the CO combustion. Otherwise it would be

possible with a given h_R to calculate the surface temperature appropriate to this case. As the CO pressure at the surface for temperatures below 700 K is actually nil ($x_R = 0$) the resulting uncertainty is hardly of technical importance.

EXPERIMENTS ON THE REACTION ZONE OF BURNING CARBON BY MULDER AND DE GRAAF [4]

Preliminary experiments were carried out with carbon rods as used in an electric arc-light. These rods were placed horizontally in a cylindrical electric oven. The rods were preheated in a nitrogen atmosphere to expel volatile matter.

On burning at about 700 °C a blue zone becomes visible around the rod viewed lengthwise. The visible thickness of this zone was about 2.5 mm at 800 °C. A colour-slide will be shown at the symposium.

A Pt/Pt-Rh thermocouple having partly the form of a circle fitting exactly to the cylindrical surface of the rod before burning gave the temperature distribution inside the region (I) and part of the reaction zone, one of the joints being inside the carbon rod and the other joint at the circular part of the wire. As the circular part was rigidly suspended and the carbon surface retired during the burning the joint passed through region (I) and part of the reaction zone. The distance of the joint from the surface was deduced from the burning rate. We realize that at the beginning the burning enlarges the pores and makes new ones so that then the outer surface of the rod retires much more slowly than calculated. But for preliminary experiments this will do. The results of these measurements are given in Table 8.

Table 8

Distance from the rod (mm)	Temperature difference with the carbon surface (°C)
1	+8
1½	+9
1½	+9
2½	+19
2½	+39
2½	+36

The temperature of the rod was about 800 °C and the temperature of the inner surface of the oven about 760 °C. Thus the temperature in the reaction zone is higher than the temperature of the burning carbon, the highest temperature being measured at the outside of the blue visible part of the zone. The temperature of the air outside the boundary layer is not measured.

As at these experiments the temperature is so low that according to theory the reaction zone can touch the carbon surface, MULDER and DE GRAAF [4] have tried to repeat the experiments at a temperature of about 1150 °C, but the Pt/Pt-Rh thermoelement fused in the reaction zone or before reaching it, giving already an indication of the very high temperature in this zone.

A more exact spectroscopic measurement of the temperature distribution in the boundary layer with the line reversal method is projected.

APPENDIX

Second order reaction: $r = k_2 c_2 c_3$.

The transformations:

$$x - d_1 = \left[\frac{\rho^2 M_c D_2 D_3}{k_2 q M_2 M_3} \right]^{1/2} x_2$$

$$c_1 = \frac{M_1}{D_1} \left[\frac{q^2 D_2 D_3}{k_2 \rho M_2 M_3 M_c^2} \right]^{1/2} h_2$$

$$c_2 = 2 \left[\frac{q^2 M_2^2 D_3}{k_2 \rho M_3 M_c^2 D_2^2} \right]^{1/2} y_2$$

$$c_3 = \left[\frac{q^2 M_3^2 D_2}{k_2 \rho M_2 M_c^2 D_3^2} \right]^{1/2} z_2$$

$$T = \frac{W_{1R}}{\lambda} \left[\frac{\rho^2 q^2 D_2 D_3}{k_2 M_2 M_3 M_c^2} \right]^{1/2} \tau_2$$

change the differential equations into:

$$y''_2 = y_2(y_2 + x_2)$$

with the boundary conditions:

$$x \rightarrow -\infty; y + x \rightarrow 0 \text{ and } z \rightarrow 0$$

$$x \rightarrow +\infty; y \rightarrow 0 \text{ and } z - x \rightarrow 0$$

See Tables 3 and 4; $d_2 = 6.755$.

Third order reaction: $r = k_3 c_2^2 c_3$.

$$x - d_1 = \left[\frac{\rho^3 M_c^2 D_2^2 D_3}{2 k_3 q^2 M_2^2 M_3} \right]^{1/4} x_3$$

$$c_1 = \frac{M_1}{D_1} \left[\frac{q^2 D_2^2 D_3}{2 k_3 \rho M_2^2 M_3 M_c^2} \right]^{1/4} h_3$$

$$c_2 = \left[\frac{8 q^2 M_2^2 D_3}{k_3 \rho M_3 M_c^2 D_2^2} \right]^{1/4} y_3$$

$$c_3 = \left[\frac{q^2 M_3^2 D_2^2}{2 k_3 \rho M_2^2 M_c^2 D_3^2} \right]^{1/4} z_3$$

$$T = \frac{W_{1R}}{\lambda} \left[\frac{\rho^3 q^2 D_2^2 D_3}{2 k_3 M_2^2 M_3 M_c^2} \right]^{1/4} \tau_3$$

$$y''_3 = y_3^2(y_3 + x_3)$$

with the boundary conditions:

$$x \rightarrow -\infty; y + x \rightarrow 0 \text{ and } z \rightarrow 0$$

$$x \rightarrow +\infty; y \rightarrow 0 \text{ and } z - x \rightarrow 0$$

See Tables 5 and 6; $d_3 = 7.33$.

NOTATION

- a = thermal diffusivity
 - c = mass fraction
 - c_p = specific heat at constant pressure
 - d = thickness of boundary layer
 - d_1 = distance of narrow reaction zone from surface
 - D = diffusion coefficient; $D_3/D_1 = 1.29$
 - h = dimensionless CO₂ concentration
 - k = reaction rate constant
 - K = equilibrium constant in Boudouard equilibrium
 - Le = Lewis' number = a/D
 - M = molecular weight
 - q = mass flux of carbon
 - Q_s = heat loss by radiation
 - r = reaction rate
 - T = absolute temperature
 - W_1 = heat of combustion of 2 moles of CO
 - W_2 = heat of combustion per mole carbon in reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
 - x = distance from the surface; with subscript: dimensionless distance from reaction zone
 - y = dimensionless CO concentration
 - z = dimensionless O₂ concentration
 - λ = thermal conductivity
 - ρ = specific gravity
 - τ = dimensionless temperature
- Subscripts**
- 1, 2, and 3 indicate CO₂, CO and O₂ respectively in mass fractions and physical properties
 - 3/2, 2 and 3 indicate 3/2, 2nd and 3rd order reaction respectively in x , h , y , z and τ
 - b = indicates turbulent region
 - c = indicates carbon
 - s = indicates carbon surface
 - R = indicates reaction zone.

REFERENCES

- [1] GAYDON A. G. *Spectroscopy and Combustion Theory*. Chapman and Hall, London 1942.
- [2] GLAUDEMANS P. and SNELLEMAN W. Physical Laboratory, University of Utrecht, Internal Report V 1154. Private communication.
- [3] LOON VAN W. *De vergassing van koolstof met zuurstof en stoom*, Thesis, Delft 1952.
- [4] MULDER L. L. and GRAAF J. G. A. DE Central Technical Institute T.N.O., Delft. Private communication.

Note added in proof: The same reaction order $n = 3/2$ follows from another mechanism where O_2 dissociation is the rate-controlling step.

DISCUSSION

Professor LETORT: Dans l'intéressante contribution qu'il apporte au difficile problème de la combustion du carbone, le Professeur van der Held admet, comme il le dit clairement, un schéma simplifié du mécanisme de la réaction. Grâce à des résultats acquis dans mon laboratoire au cours des récentes années par MM. X. Duval et L. Bonnetain, je crois qu'il est possible d'apporter quelques précisions sur ces hypothèses admises pour le calcul. Ces résultats expérimentaux ont été obtenus en atmosphère très raréfiée (d'oxygène) afin d'éliminer tout phénomène secondaire et de saisir aussi directement que possible les actes primaires de la réaction. Deux points semblent acquis concernant les hypothèses utilisées par M. van der Held:

1. La surface du carbone n'est jamais plane; même pour des filaments apparemment tout à fait lisses le rapport de la surface réelle (BET) à la surface géométrique est de 25 pour la combustion dans l'oxygène; ce rapport est de 100 pour la combustion dans CO_2 ;

2. Il ne semble pas qu'à la surface du carbone existe l'équilibre Boudouard. Au-dessus de 900°C , CO est l'unique produit primaire de la réaction. Au-dessous de 800°C , CO et CO_2 sont l'un l'autre produits primaires mais le rapport de formation de ces gaz (en combustion continue ou bien par désorption des "oxydes de surface") n'est pas celui de l'équilibre de Boudouard. Ceci est d'autant plus vrai que pour la même température et la même pression (de l'ordre de 10^{-2} mm Hg) ce rapport varie beaucoup suivant l'échantillon du graphite (artificiel) utilisé.

Professor VAN DER HELD: On s'est bien réalisé que des autres hypothèses sur le mécanisme de la combustion du carbone sont pas moins probables. Il a choisi une des hypothèses les plus simples.

Dr. VAN HEERDEN: I should like to ask a brief question with reference to Professor van der Held's interesting paper. It is known that the burning velocity of very dry carbon monoxide in normal premixed flames is very small in comparison with other gaseous fuels and moreover, that this low burning velocity is highly increased by very small concentrations of hydrogen containing compounds, including water.

Do you believe that under conditions met in practice this hydrogen effect will be of importance?

Professor VAN DER HELD: The effect of hydrogen containing compounds on the kinetics in the gaseous phase may well be of influence in the region of lower burning temperature

(800 – 1000°C). At higher temperatures the reactions of pure CO are so fast that any influence of hydrogen compounds would seem improbable.

Professor WICKE: Bei der Verwendung blanker Pt/Pt-Rh Thermoelemente in CO - und O_2 -haltigen Gasen kann die katalytische CO -oxydation zu Überhitzung des Thermoelements und damit zu falschen Messwerten führen. Zuverlässigere Temperaturmessungen sind — wie auch im Manuskript erwähnt — mit der Methode der Linienumkehr möglich oder auch durch Auswertung hoch auflösender Infrarotmessungen an einer Gaskomponente, deren thermische Anregung sich mit der umgebenden Gasatmosphäre im Gleichgewicht befindet.

Professor VAN DER HELD: Die Beeinflussung der Thermoelementen durch die Gase in der Laminarschicht wurde von De Graaf auf die folgenden Möglichkeiten nachgegangen:

1. Angriff von Pt durch Gase: Schwefelfreie Flammen greifen Pt gar nicht an, auch nicht in der Reduktionszone.

2. Angriff von Pt durch Kohlenstoff: Das Metall Platin zeigt keine chemische Reaktion mit Kohlenstoff.

3. Katalytische Wirkung auf die Reaktion von Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff: Diese Reaktion verläuft explosiv oberhalb 650°C . Der Einfluss von Pt als Katalysator ist dann vernachlässigbar.

Man kann noch hinzufügen, dass nur in der Reaktionszone Kohlenmonoxyd und Sauerstoff beide vorkommen. Bei sehr hohen Temperaturen stellt sich in der Reaktionszone nahezu Gleichgewicht ein sodass das Platin keinen Einfluss mehr ausüben kann.

Bei mittelhohen Temperaturen sind die Konzentrationen von CO und O_2 in der Grenzschicht klein; der Effekt wird also gering sein. Die Temperatur ist höchstens T_R , welche nur 6 bis 10°C höher liegt als das Maximum der wirklichen Temperatur.

Bei niedrigen Temperaturen in der Reaktionszone ermöglichen die höheren Konzentrationen von CO und O_2 eine merkliche Beeinflussung der Temperaturmessung durch Katalyse. Nach De Graaf kann jedoch auch hier oberhalb 650°C die katalytische Wirkung vernachlässigt werden. Auch in diesem Fall kann die Temperatur den Wert von T_R nicht übersteigen.

Die Temperaturmessungen mit Thermoelementen sind allerdings nur vorläufige. Messungen mit der optischen Umkehrmethode werden beabsichtigt.

VOL.
14
1961

SESSION J

REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN
FLUID AND SOLID (2)

Chairman : Prof. Dr. K. SCHOENEMANN

Secretary : Dr. Ir. A. P. OELE

VOL.
14
1961

J1. Die Bedeutung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs für koksbeheizte Schachtöfen

K. HEDDEN

Institut für Physikalische Chemie, Universität Münster

Zusammenfassung—Nach kurzer Beschreibung einer neuen Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks wird deren Einfluss auf die Reaktionsführung technischer Öfen an vier Beispielen behandelt:

1. Reaktionsfähigkeit und Koksverbrauch im Hochofen.
2. Gichtgasverluste im Kupolofen; Vorschlag zur Gewinnung reaktionsträgen Giessereikokes.
3. Probleme beim Kalkbrennen.
4. Die Berechnung der Gaszusammensetzung bei der Erzeugung von Generatorgas aus reaktionskinetischen Daten.

Résumé—Une méthode nouvelle est décrite permettant la détermination de la réactivité du coke. L'influence de cette réactivité à la marche des fourneaux industriels est traitée pour quatre exemples:

1. La réactivité et la mise au mille de coke dans le haut fourneau.
2. Les pertes de gaz au cubilot et la production d'un coke convenable au cubilot.
3. Des problèmes pendant la calcination de la chaux.
4. La composition des gaz à la production du gaz de gazogène, qui est calculée à l'aide des dates cinétiques des réactions.

Abstract—After short description of a new method for the determination of the reactivity of coke the paper deals with the influence of the reactivity on shaft furnace processes. Four examples are given:

1. Reactivity and consumption of coke in blast furnaces.
2. Loss of efficiency by carbon monoxide in cupola gas; proposal for the production of foundry coke with small reactivity.
3. Problems of lime burning in shaft furnaces.
4. Calculation of the composition of generator gas from kinetic data.

1. EINLEITUNG

NEBEN dem Heizwert des Kokes spielen für die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen in Schachtöfen der Korndurchmesser und die Reaktionsfähigkeit eine wesentliche Rolle. Während man die Bedeutung des Korndurchmessers sowie der Klassierung des Kokes einigermaßen gut übersieht, gehen die Ansichten über den Einfluss der Reaktionsfähigkeit auf die Betriebsführung und die Wirtschaftlichkeit technischer Öfen weit auseinander. Nach kurzer Beschreibung einer neuen Messmethode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit sollen daher an Hand von Beispielen – Hochofen, Kupolofen, Kalkschachtöfen und Luftgasgenerator – einige Zusammenhänge aufgezeigt werden, die auf Grund reaktionskinetischer Vorstellungen zu erwarten sind.

2. EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER REAKTIONSFÄHIGKEIT

Die Umsatzgeschwindigkeit von Kohlenstoff mit Gasen, z.B. Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf, lässt sich durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung bezüglich der Konzentration c (mol/cm³) des Vergasungsmittels beschreiben:

$$dn_C/dt = -k_m mc \quad (\text{mol/Sek}) \quad (1)$$

darin bedeutet m (g) die Masse des Brennstoffs. Die auf 1 Gramm Koks bezogene Geschwindigkeitskonstante k_m (cm³/g Sek) wird zweckmässig als Mass für die Reaktionsfähigkeit definiert. Für die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit im Laboratoriumsversuch ist vor allem die Umsetzung mit CO₂ geeignet. Diese nach Boudouard benannte

Reaktion ist auch bei einer Reihe von technischen Prozessen von besonderer Bedeutung.

In Abb. 1 ist eine Apparatur dargestellt, mit der sich die Reaktionsfähigkeit sehr genau messen

lässt. Die Methode, die in Zusammenarbeit mit der Eisenhüttenindustrie zu einem Standardtest entwickelt wurde, ist an anderer Stelle im einzelnen beschrieben und soll hier nur kurz behandelt

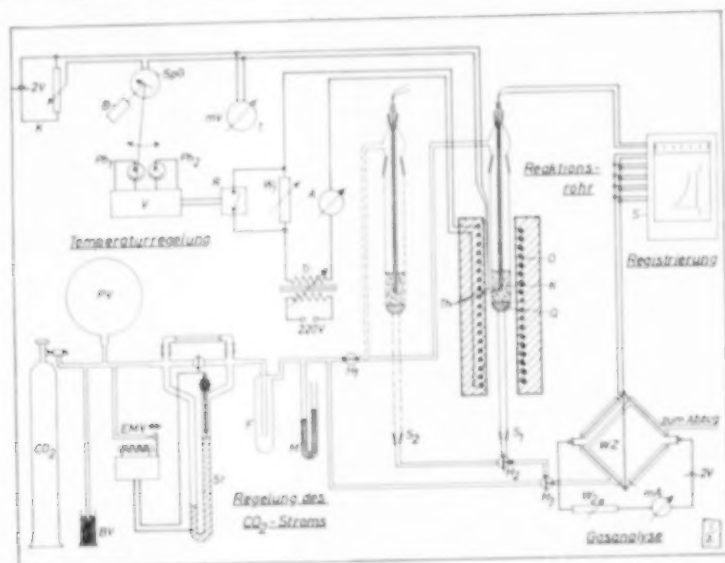


Abb. 1(a) Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks; K Koksschüttung, Q Quarzwatte, O Ofen, Th Thermoelemente, SpG Spiegelgalvanometer, B Beleuchtung, K Kompensationsapparat, Ph₁ und Ph₂ Photozellen, V Photozellen-Verstärker, R Relais, Tr Transformator, T Temperaturmessgerät, BV Blubberventil, PV Puffervolumen, EMV Elektromagnetisches Ventil, St Strömungsmesser, F Falle, M Quecksilbermanometer, H₁ Einweghahn, H₂ und H₃ Dreiweghähne, S₁ und S₂ Schiffe, WZ Wärmeleitfähigkeitszellen in Wheatstonescher Brückenordnung, S Sechsfarbenschreiber.

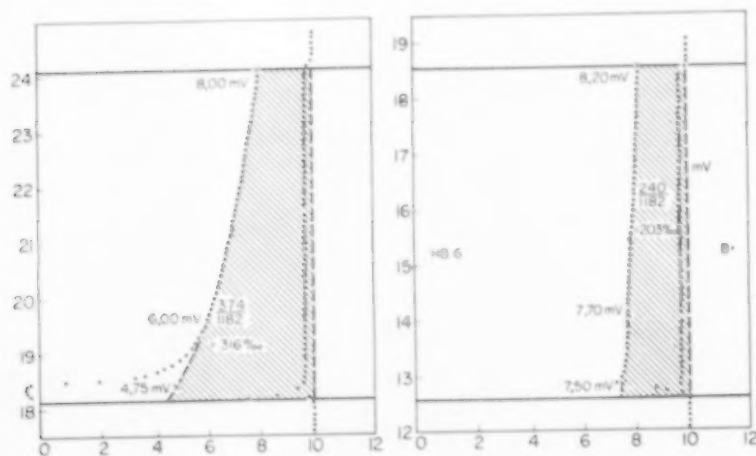


Abb. 1(b) Versuchsdiagramme der Giessereikokse A₁ und A₄.

werden ("Über die Reaktionsfähigkeit von Koks. Eine Methode zu ihrer Bestimmung sowie ihre Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen des Kokes." HEDDEN [1]). Eine Koksschüttung (5 g Einwage, Korndurchmesser 0,4 bis 1 mm) wird in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas auf einer genau geregelten, konstanten Temperatur gehalten ($\pm 1^\circ$ bei 1050°C) und zwei Stunden lang von einem CO_2 -Strom mit gleichbleibender Volumengeschwindigkeit v_0 (cm^3/Sek) durchströmt ($2,5 \text{ cm}^3/\text{sek}$ bei $20^\circ\text{C} \approx 11,3 \text{ cm}^3/\text{sek}$ bei 1050°C). Dabei setzt sich ein Teil des Kohlendioxyds mit dem Koks um. Der CO -Gehalt im Abgas wird mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle analysiert und auf einem Schreiber registriert. Die Temperatur in der Koksschüttung wird ebenfalls aufgezeichnet, und es ergibt sich das in Abb. 1(a) auf dem Schreiber skizzierte Diagramm. Abb. 1(b) zeigt die Diagramme für zwei Giessereikokse, deren Reaktionsfähigkeiten infolge unterschiedlicher Herstellungs-

bedingungen sehr verschieden waren (vgl. Abschnitt 4). Nach dem zweistündigen Versuch wird der Gesamtbrand durch Wägung ermittelt.

Aus dem Diagrammstreifen werden die CO -Gehalte zu Beginn, nach 30 Min und bei Ende des Versuches entnommen und die zugehörigen Damköhler-Zahlen nach Abb. 2 bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem CO - bzw. CO_2 -Gehalt im Abgas und der für den Umsatz massgebenden Damköhler-Zahl $Da = k_m m / v_0$ wurde unter Berücksichtigung der bei der Boudouard-Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ stattfindenden Volumenverdopplung des Gases berechnet (bzgl. der Bezeichnung Damköhler-Zahl vgl. VAN KREVELEN [2]). Die Reaktionsfähigkeit k_m selbst, die sich im Laufe des Abbrandes im allgemeinen ändert, lässt sich dann leicht aus der Damköhler'schen Kenngrösse ermitteln.

In Abb. 3 ist das Ergebnis solcher Untersuchungen für verschiedene Hütten- und Giesse-

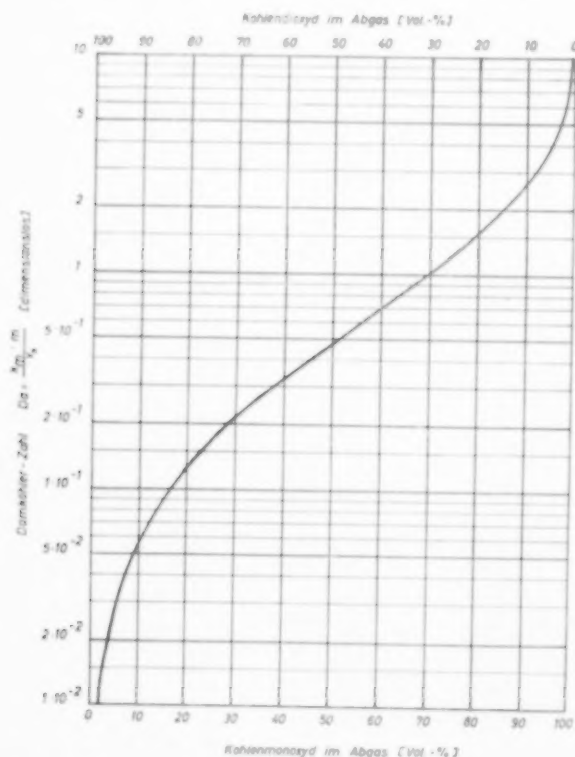


Abb. 2 Zusammenhang zwischen der Kenngrösse von Damköhler und dem CO - bzw. CO_2 -Gehalt im Abgas.

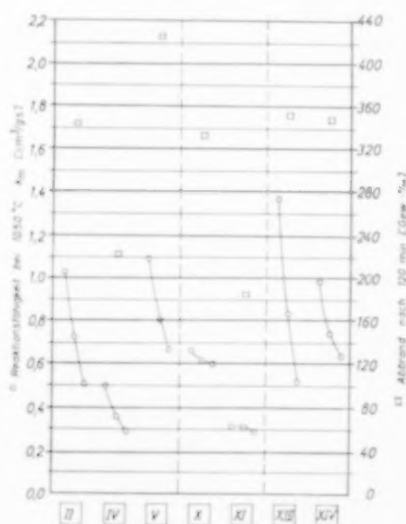


Abb. 3. Reaktionsfähigkeit verschiedener Koke;

II und IV Hüttenkoke des Ruhrgebietes (Durchschnittsproben je einer Lieferung),

V Hüttenkoks aus Oberschlesien (Durchschnittsprobe einer Lieferung),

X und XI Hüttenkoke des Ruhrgebietes (je ein Koksstück)

XIII und XIV Giesserei- bzw. HC-Koks (je ein Koksstück).

reikokse* graphisch dargestellt. Für jede Probe ist der Gesamtabbbrand nach zwei Stunden (in % der Einwaage) durch Quadrate gekennzeichnet. Je drei durch eine Kurve verbundene Kreise bedeuten die Reaktionsfähigkeit k_m der Probe zu Beginn des Versuches, nach 30 Min und nach zwei Stunden Versuchsdauer. Dabei wurden diese drei Punkte so aufgetragen, dass sie einen gleichen Abszissenabstand aufweisen. Aus dem Verlauf der verbindenden Kurve lassen sich sofort Schlüsse auf die Qualität des Kokses ziehen, wie in Abschnitt 4 für Giessereikoks näher gezeigt wird.

Die Hüttenkokse II und IV, die in ihrer Reaktionsfähigkeit sehr verschieden sind, stammen aus zwei Kokereien des Ruhrgebietes (Tagesdurchschnitt). Kokse dieser Kokereien wurden während längerer Zeit in einem Hochofen der Phoenix-Rheinrohr AG eingesetzt, um den Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Koksverbrauch aufzuklären (vgl. Abschnitt 3). Bei Probe V handelt es sich um einen Hüttenkoks aus Oberschlesien. An den Koksen X und XI wurde in der Hoesch-Westfalenhütte AG der Koksverbrauch unter konstanten Möllerbedingungen untersucht. Für die später durchgeführte Bestimmung der Reaktionsfähigkeit stand keine Durchschnittsprobe sondern nur ein Koksstück zur Verfügung. Die Proben XIII (Giessereikoks) und XIV (HC-Koks) wurden ebenfalls aus je einem Koksstück gewonnen. Es war zunächst überraschend, dass die Reaktionsfähigkeiten des Giessereikokses und des Spezial-Giessereikokses (HC-Koks) die von reaktionsträgen Hüttenkoksen erheblich übertreffen. Dass es sich bei den Proben XIII und XIV nicht um Ausnahmen gehandelt hat, konnte inzwischen durch Messung der Reaktionsfähigkeiten anderer Giessereikokse sichergestellt werden, die in einer Versuchsserie des Steinkohlenbergbauvereins hergestellt wurden [1].

3. REAKTIONSFÄHIGKEIT UND KOKSVERBRAUCH IM HOCHOFEN

Bis vor wenigen Jahren wurde allgemein die Ansicht vertreten, dass eine grosse Reaktionsfähigkeit des Hüttenkokses für den Hochofen-

prozess günstig sei. Diese Meinung war naheliegend, so lange man annehmen musste, dass auch im oberen, weniger heissen Teil des Hochofens eine möglichst hohe CO-Konzentration herrschen müsse, um das Erz vollständig reduzieren zu können. Tatsächlich braucht diese Forderung, die zwangsläufig ein stark CO-haltiges Gichtgas zur Folge hat, nicht erfüllt zu sein, da das Erz im Gebiet höherer Temperaturen, in welchem die Reduktion mit grosser Geschwindigkeit abläuft, noch eine genügende Verweilzeit hat. Da nun Koks, bezogen auf die Einheit seines Heizwertes, teurer als Gichtgas ist, gehen die Bestrebungen dahin, den Kokssatz pro t Roheisen zu senken, das CO im Gichtgas weitgehend zu nutzen und auch die Gichtgasmenge und -temperatur soweit wie möglich herabzusetzen. Wie im Folgenden begründet wird, sollte gerade die Verwendung reaktionsträgeren Kokses bei sonst gleichen Möllerbedingungen eine Senkung des Koksbedarfs zulassen.

Der Hochofen lässt sich gedanklich in verschiedene Zonen einteilen (vgl. Abb. 4). Vor den Windformen setzt sich der Koks mit dem Luftsauerstoff in einer verhältnismässig kurzen Oxydationszone zu CO_2 um, das bei der hohen Temperatur mit dem Koks sofort zu CO weiterreagiert. Oberhalb der Oxydationszone liegt das Gebiet der "direkten" Reduktion in der das Erz nach der Bruttoformel

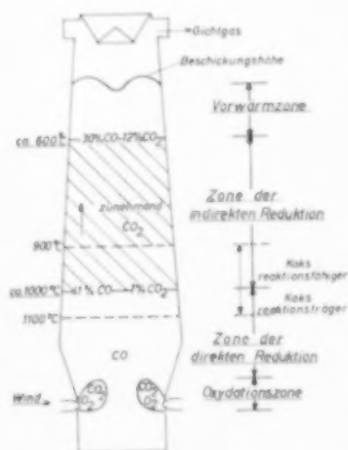
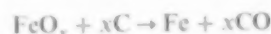


Abb. 4. Zonen im Hochofen (schematisch).

*Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Phoenix-Rheinrohr AG, Werk Ruhrort, bzw. der Giesserei Fried. Krupp, Essen.

reduziert wird. Tatsächlich verläuft diese Reduktion weitgehend über die Gasphase. Dabei auftretendes CO_2 setzt sich mit dem Koks jedoch sofort wieder zu CO um. Bei einer Temperatur von etwa 1000°C kommt die Boudouard-Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ dann zum Stillstand, und in der hier beginnenden Zone der "indirekten" Reduktion wird das Erz durch CO reduziert, ohne dass sich das entstehende CO_2 wieder mit dem Koks umsetzt. Der Sauerstoffabbau des Erzes erfolgt in diesem Bereich lediglich auf Kosten des CO -Gehaltes im Gas und verbraucht keinen Koks, während der CO_2 -Gehalt des Gichtgases sich erhöht. Bei etwa 600°C kommt dann die Reduktion im Hochofen überhaupt zum Stillstand, und das Gichtgas dient im oberen Teil des Ofens nur noch zur Vorwärmung und Trocknung des festen Gutes.

Um einen geringen Koksverbrauch zu erzielen, ist es somit zweckmässig, den Hochofen so zu führen, dass die Zone der indirekten Reduktion möglichst lang ist. Der Zusammenhang zwischen der Ausdehnung dieser Zone und dem CO - bzw. CO_2 -Gehalt im Gichtgas lässt sich deutlich erkennen an Sondenmessungen, die an einem Hochofen der Phoenix-Rheinrohr AG durchgeführt wurden [3, 4]. In Abb. 5 sind neben dem Hochofen die Ergebnisse

von zwei Versuchen wiedergegeben, bei denen die Zone der indirekten Reduktion im Ofen infolge veränderter Durchgasungsverhältnisse beim Niedergehen der Sonde mit der Beschickung eine unterschiedliche Ausdehnung aufwies. In den schematisch dargestellten Hochofen wurden Isothermen einkritzelt, wie sie nach KINNEY [5] für einen mittelhohen Hochofen zu erwarten sind. Die Sonde zur Messung der Temperatur und Gaszusammensetzung wanderte mit der Beschickung auf dem eingezeichneten Wege durch den Ofen. Die Auftragung der Isothermen soll veranschaulichen, dass sich die einzelnen Zonen im Hochofen nicht durch waagerechte Ebenen abgrenzen lassen (wie in Abb. 4 schematisch dargestellt), sondern durch gekrümmte Flächen getrennt sind und teilweise auch ineinandergreifen.

Vergleicht man die zwei Sondenversuche in Abb. 5, so sieht man, dass der CO_2 -Gehalt in beiden Fällen bei Temperaturen um 1000°C stark ansteigt und sich unter 600°C nur noch geringfügig ändert. Der weitaus grösste Teil des im Gichtgas enthaltenen Kohlendioxids wird im Temperaturbereich von 1000 bis 800°C gebildet. In dem rechts im Bild dargestellten Versuch, bei dem die Zone der indirekten Reduktion länger war, wurde

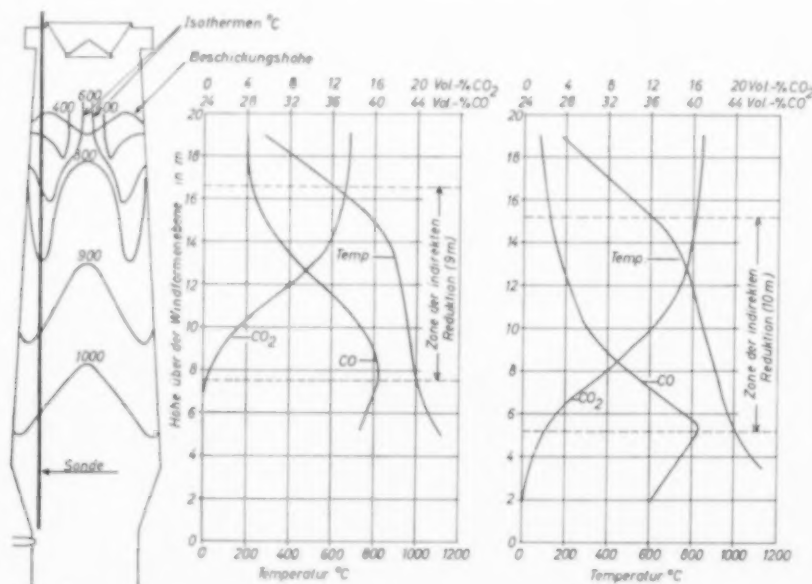


Abb. 5. Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Hochofen nach Sondenversuchen von HEYNERT *et al.* [3, 4].

durch Reduktion des Erzes mehr CO zu CO₂ umgesetzt.

Bei den Sondenmessungen ergab sich die Grenztemperatur zwischen der Zone vorwiegend direkter und indirekter Reduktion zu etwa 1000 °C. Bei Verwendung reaktionsträgeren Kokes steigt diese Grenztemperatur an, und die Zone der indirekten Reduktion wird länger (vgl. Abb. 4); umgekehrt ist bei reaktionsfähigerem Koks unter sonst gleichen Bedingungen eine Verkürzung dieser Zone zu erwarten. Koks mit geringerer Reaktionsfähigkeit ergibt somit einen höheren Anteil an CO₂ im Gichtgas und hat damit einen geringeren Koksverbrauch zur Folge. Analoge Überlegungen bzgl. der Reduktionsfähigkeit des Erzes zeigen, dass hier umgekehrt ein reaktionsfreudigeres Erz den CO-Gehalt im Gas besser ausnützt als ein reaktionsträgeres, welches mehr Koks erfordert.

Die Temperaturgrenze zwischen direkter und indirekter Reduktion ist durch die Reaktionsendtemperatur T_E der Vergasungsreaktion $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ gegeben. Die kinetische Reaktionsendtemperatur wurde definiert als die Temperatur, bei der sich in einer 1 m langen Schicht des Reaktors nur noch 1 Prozent der vorhandenen gasförmigen Reaktionskomponente umsetzt (vgl. HEDDEN [6]). Ihr Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit des Kokes und den übrigen für den Umsatz massgebenden Größen ist gegeben durch:

$$k_{\text{eff}}(T_E) = 10^{-4} w(T_E) \quad (1/\text{Sek}) \quad (2)$$

worin $w(T_E)$ (cm/Sek) die lineare Geschwindigkeit des Gases bei der Temperatur T_E (bezogen auf leeren Reaktor) ist und k_{eff} (1/Sek) die auf die Volumeneinheit bezogene effektive Geschwindigkeitskonstante bedeutet, in der alle Einflüsse der chemischen Reaktion und des Stofftransportes zusammengefasst sind.

Für k_{eff} gilt:

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{(1/F\beta) + (1/\eta k_m M_K)} \quad (1/\text{Sek}) \quad (3)$$

wobei k_m (cm³/g Sek) die bekannte Reaktionsfähigkeit im Gebiet rein chemischer Reaktion und M_K (g/cm³) die Koksmaße je Volumeneinheit des Reaktors darstellt; η ist der durch die Diffusionshemmung in den Poren bedingte Nutzungsgrad der

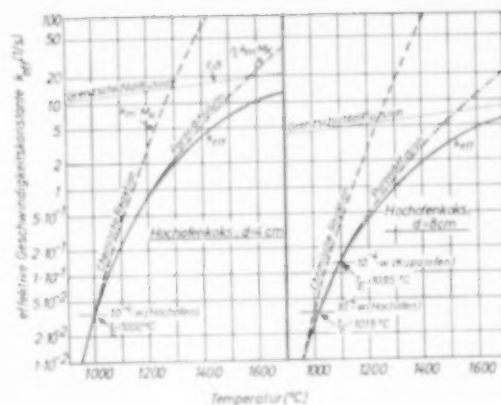


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Boudouard-Reaktion für reaktionsträgen Hochofenkoks mit $d = 4$ bzw. 8 cm; $k_m = 8,3 \cdot 10^{12} \exp(-80000/RT)$ cm³/g Sek; $M_K = 0,25$ g/cm³; $w = 76$ cm/Sek NTP; $\beta/d \cdot D = Sh = 1,5 Re^{0,55}$; (gemeinsam berechnet mit HEYNERT und WILLEMS [3]).

„inneren Oberfläche“ der porösen Koksstücke, F (cm²/cm³) die geometrische Oberfläche des Kokes je Volumeneinheit und β (cm/Sek) die Stoffübergangszahl, die vom Korndurchmesser des Kokes sowie von der Geschwindigkeit und der Temperatur des Gases abhängt.

In Abb. 6 ist die Temperaturabhängigkeit von k_{eff} für Koks der Kokerei IV (vgl. Abb. 3) mit Korngrößen von 4 und 8 cm dargestellt. Trägt man $10^{-4} w(T_E)$ in das Diagramm ein, so ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den in Abb. 5 wiedergegebenen Versuchen für eine Korngröße von 4 cm die Reaktionsendtemperatur T_E zu 1000 °C und für 8 cm zu $T_E = 1015$ °C. Die Reaktionsendtemperatur fällt gerade noch in das Gebiet, in dem k_{eff} im wesentlichen nur durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt ist ($k_{\text{eff}} = k_m M_K$). Der Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit und damit der Porenstruktur sowie der Stückgröße des Kokes ist somit für den CO-Gehalt des Gichtgases nur gering. Für die Beurteilung des Reaktionsverhaltens im Hochofen genügt daher die nach der oben angegebenen Methode bestimmte Reaktionsfähigkeit des Kokes.

Für die Ermittlung der Reaktionsendtemperatur ist die Reaktionsfähigkeit des unabgebrannten Kokes massgebend, also in Abb. 3 der jeweils am weitesten nach links eingetragene Wert. Es ist

allerdings möglich, dass der Koks beim Niedergehen im Hochofen nachentgast wird, so dass insbesondere bei schlecht ausentgasten Koksen ein Vergleich der mittleren Werte (nach 30 Min bei etwa 5 bis 10 Prozent Abbrand gemessen) zweckmässiger sein könnte.

Ein Unterschied in den Reaktionsfähigkeiten (k_m -Werte bei 1050 °C) um den Faktor 10 hat eine Verschiebung der Reaktionsendtemperatur von etwa 100 °C zur Folge. Grössere Unterschiede sind bei Hüttenkoksen nicht zu erwarten, wenn man von Sonderkoksen, wie dem äusserst reaktionsfähigen Eisenkoks oder den unter Zusatz von Alkalisalzen bzw. Kalk hergestellten Koksen mit hoher Reaktionsfähigkeit, absieht. Obwohl die Möglichkeit zur Änderung der Reaktionsendtemperatur und damit der Grenze zwischen direkter und indirekter Reduktion demnach nicht gross erscheint, fällt eine Verschiebung um 50 °C entsprechend einer Länge von 1 bis 2 m im Hochofen doch erheblich ins Gewicht, weil im Bereich der Reaktionsendtemperatur des Kokses die Geschwindigkeit der indirekten Erzreduktion naturgemäss am grössten ist.

Die Abhängigkeit zwischen Koksverbrauch und Reaktionsfähigkeit wurde von HEYNERT *et al.* [7] während einer mehrere Monate dauernden Versuchsserie an einem Hochofen mit einem mittleren Koksverbrauch von 750 kg Koks/t Roheisen gemessen. Dabei wurde gefunden, dass der Koksverbrauch um 50 bis 70 kg/t Roheisen steigt, wenn sich die im Laboratoriumsversuch ermittelte Reaktionsfähigkeit k_m verdoppelt. Zu einem ähnlichen Ergebnis führten Betriebsversuche, die von der Hoesch-Westfalenhütte AG mit den Koksen X und XI (vgl. Abb. 3) durchgeführt wurden.

4. GICHTGASVERLUST IM KUPOLOFEN ; VORSCHLAG ZUR GEWINNUNG REAKTIONSTRÄGEN GIESSEREIKOKSES

Während das Gichtgas des Hochofens zur Windvorwärmung, für Beheizungszwecke sowie zur Krafterzeugung ausgenutzt wird, geht das Gichtgas der mit Kaltwind betriebenen Kupolöfen völlig verloren, und bei Heisswindöfen wird sein Heizwert auch nur zu etwa 30 Prozent für die Windvorwärmung ausgenutzt. Die Wärmebilanz eines mit Kaltwind betriebenen Kupolofens ist insofern äusserst unbefriedigend, als nur etwa 30 Prozent

der zugeführten Energie zum Schmelzen und Aufheizen des Eisens verwendet werden. Der Anteil der chemisch gebundenen Wärme im Gichtgas (Kohlenoxyd) beträgt dagegen etwa 40 Prozent. Methoden zur Herabsetzung der CO-Bildung im Kupolofen gestatten daher einen geringeren Koksverbrauch. Da Koks- und Windmenge verkoppelt sind, verstärkt sich jede irgendwie erzielte Koksersparung durch die gleichzeitige Verringerung der Gichtgasmenge noch erheblich.

Der Sauerstoff des Windes setzt sich vor den Formen weitgehend zu CO₂ um. In einer anschliessenden Reduktionszone, die im wesentlichen mit der Schmelzzone und der Überhitzungszone des flüssigen Eisens zusammenfällt, reagiert das CO₂ mit Koks unter Bildung von CO. Infolge der wärmeverbrauchenden Prozesse fällt die Temperatur in dieser Zone schnell ab, so dass sie verhältnismässig kurz ist. Die Verweilzeit τ des Gases beträgt in der Reduktionszone bei den üblichen Windgeschwindigkeiten ca. 0,1 Sek.

Die Reaktionsendtemperatur T_E für die CO-Bildung liegt bei den üblichen Giessereikoksen um 1100 °C. Würde man z.B. den in Abb. 6 behandelten Hochofenkoks von 8 cm Stückgrösse einsetzen, so ergibt sich mit $w = 250$ cm/Sek NTP die Reaktionsendtemperatur zu 1095 °C (vgl. Abb. 6). Infolge des Einflusses der Porendiffusion liegt k_{eff} bei dieser Temperatur beträchtlich unter dem Wert $k_m M_K$ für die chemische Reaktion. Der Einfluss der Porendiffusion und auch der Grenzschichtdiffusion tritt im Bereich höherer Temperatur, in welchem das CO gebildet wird, noch wesentlich stärker in Erscheinung. Die chemische Reaktionsfähigkeit des Kokses hat daher für den CO-Gehalt des Gichtgases beim Kupolofen bei weitem nicht die Bedeutung wie beim Hochofen.

Beim Kupolofen wird der mittlere k_{eff} -Wert der Reduktionszone, die sich von ca. 1600 bis 1100 °C erstreckt, neben der Reaktionsfähigkeit vor allem durch die Stückgrösse und die Porosität des Kokses bestimmt. Die effektive Geschwindigkeitskonstante und damit die CO-Bildung ist umso kleiner, je grobstückiger und dichter der Koks ist. Die Ursache dafür, dass der Koksverbrauch bei HC-Koks im allgemeinen geringer als bei normalen Giessereikoksen ist, dürfte auf seine geringe Porosität (starke Zellwände und dadurch hohe

Dichte) zurückzuführen sein. Seine chemische Reaktionsfähigkeit unterscheidet sich dagegen nicht sehr von der normalen Giessereikokes (vgl. Abb. 3, Probe XIII und XIV).

Wenn auch der Einfluss der Stückgrösse und insbesondere der Porenstruktur dominierend ist, so ist doch die chemische Reaktionsfähigkeit nicht ohne Bedeutung, und man sollte daher die Reaktionsfähigkeit des Giessereikokes möglichst senken. Ein Vorschlag dazu ergibt sich aus einer Versuchsreihe, die gemeinsam mit dem Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins durchgeführt wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde der Zusammenhang zwischen den Verkokungsbedingungen und der Reaktionsfähigkeit aufgeklärt. Bei der Versuchsserie A wurde Ausgangskohle zur Herstellung von Giessereikoks in eine Versuchskammer eingesetzt, und bei verschiedenen Heizzug- und Nachverkokungstemperaturen wurden insgesamt 7 Kokse hergestellt, deren Reaktionsfähigkeit in der oben beschriebenen Weise getestet wurde. In Abb. 7 ist das Ergebnis in gleicher Darstellung wie in Abb. 5 zusammengestellt, zusätzlich wurde über jeder Probe die Heizzug-Temperatur sowie bei den Proben A₂, A₃ und A₅ die Nacherhitzungstemperatur angegeben. Den Verlauf der

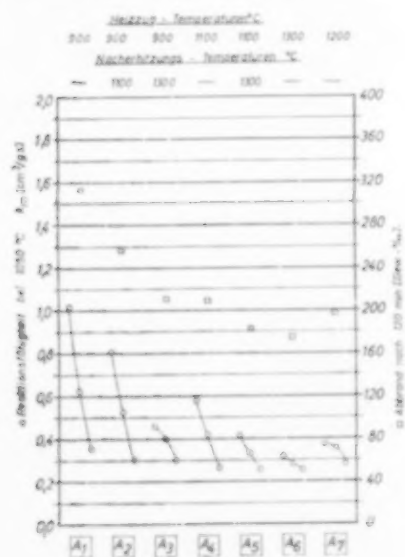


Abb. 7. Reaktionsfähigkeit der Kokse der Versuchsreihe A des Steinkohlenbergbauvereins.

Temperaturen in der Mitte der Verkokungskammer zeigt Abb. 8.

Diese Versuche ergaben, dass bei hoher Garungstemperatur (Probe A₆) die Reaktionsfähigkeit des Kokses verhältnismässig klein ist und sich während des Abbrandes nur wenig ändert. Bei tiefen Garungstemperaturen (Probe A₁) ist die Reaktionsfähigkeit dagegen zunächst sehr gross, sinkt während des Abbrandes bei 1050 °C dann aber beträchtlich ab. Diese hohe Reaktionsfähigkeit dürfte durch flüchtige Bestandteile verursacht werden (Probe A₁ enthielt 0,85 Prozent Wasserstoff, Probe A₆ 0,26 Prozent Wasserstoff), die während des Reaktionsfähigkeitstestes bei 1050 °C allmählich ausgetrieben wurden. Ausser der Verkokungstemperatur ist die Verkokungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Schnellere Verkokung ergibt unter sonst gleichen Bedingungen reaktionsträgeren Koks.

Vergleicht man in Abb. 3 die Hüttenkokse X und XI mit den Giessereikoksen XIII und XIV, so lässt sich aus dem Verlauf der Reaktionsfähigkeiten ersehen, dass die Hüttenkokse gut ausgegast waren, während die Giessereikokse offensichtlich noch sehr viel flüchtige Bestandteile enthielten. Auf die Kokse II, IV und V lässt sich dieser Schluss nur teilweise übertragen, da hier Durchschnittsproben

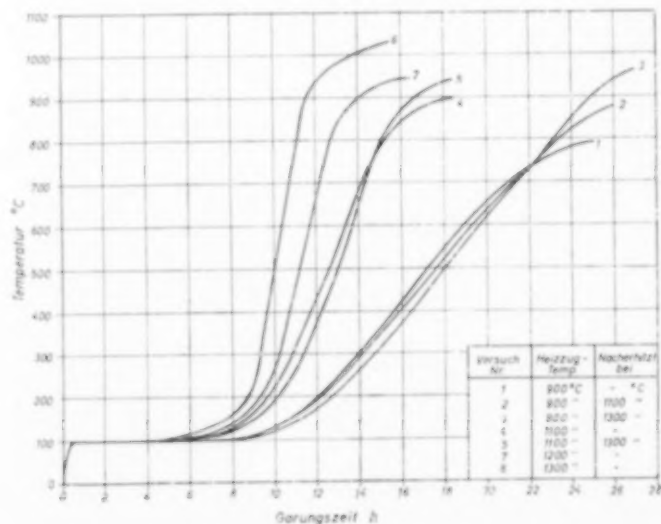


Abb. 8. Temperaturverlauf in der Mitte der Verkokungskammer für Versuchsreihe A (nach Angaben aus dem Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins).

vorlagen, deren einzelne Anteile schon eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit hatten.

Ein Vergleich des Giessereikokes XIII (Abb. 3) mit der Versuchsreihe A (Abb. 7) zeigt ferner, dass der technische Giessereikoks XIII offenbar bei noch tieferen Temperaturen gegart wurde als der Versuchskoks A₁. Niedrige Garungsgeschwindigkeiten sind bei der Herstellung von Giessereikoks erforderlich, um grosse Stückgrößen und hohe Festigkeiten zu erhalten. Es erscheint aber zweckmässig, den so hergestellten Koks in einer direkt anschliessenden zweiten Stufe bei hoher Heizzugtemperatur nachzuentgasen, wodurch die Festigkeit nicht leidet, die Reaktionsfähigkeit aber erheblich herabgesetzt werden kann.

5. PROBLEME BEIM KALKBRENNEN

Der Einfluss der Reaktionsfähigkeit des festen Brennstoffs und damit der CO-Bildung auf die Wärmewirtschaft von Kalkschachtöfen zur Erzeugung grobstückigen Kalkes ist in einer früheren Abhandlung behandelt worden [8]. Danach ist es zweckmässig, reaktionsträgen, gut klassierten, grobstückigen Koks einzusetzen, um die Reduktionszone ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$) zu verkürzen. Da bei Verwendung grobstückigen Kokes die Oxydationszone ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) verlängert wird (vgl. WICKE [9]), sinken hierbei die Maximaltemperaturen in der Brennzone, so dass durch die oben genannten Anforderungen an den Koks auch die Gefahr für die Bildung von Hartbrand herabgesetzt wird.

Bei modernen Kalkschachtöfen, die mit Mischfeuer gefahren werden, beträgt der CO-Gehalt im Abgas nur noch 1,5–2 Prozent (WUHRER [10], [11]). Verglichen mit den zuvor behandelten metallurgischen Öfen lassen sich also bei den neuesten Kalkschachtöfen auch bei Verwendung besonders reaktionsträgen Kokes keine wesentlichen Einsparungen mehr erzielen. Die Bedeutung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs ist dagegen nicht zu vernachlässigen, wenn die Öfen nicht mit gutem Hüttenkoks sondern mit Schwelkoksen oder, wie für überseeische Länder vorgeschlagen, mit Holzkohle betrieben werden sollen. Auch bei Öfen, die infolge ihrer Konstruktion einen sehr schlechten thermischen Wirkungsgrad und daher einen hohen Koksbedarf haben, ist die Reaktionsfähigkeit des

Brennstoffs zu beachten, da der CO-Gehalt bei solchen Öfen bis zu 10 Prozent betragen kann.

Bei den bisher behandelten technischen Prozessen erschien es stets günstig, reaktionsträgen Koks einzusetzen, um die CO-Bildung zurückzudrängen. Für das Brennen von Kalksplitt (etwa 20 mm Korndurchmesser) lassen sich nun Probleme aufzeigen, für welche die Reaktionsfähigkeit in Zusammenhang mit der Zündung des Brennstoffs von Interesse ist, und die es nahelegen, unter Umständen Brennstoffe mit höherer Reaktionsfähigkeit zu bevorzugen.

Abb. 9 zeigt die Temperatur und die Gaszusammensetzung in einem Versuchsschachtöfen der Rheinischen Kalksteinwerke, Wülfrath, beim Brennen von Splitt (15–22 mm) mit Koksen verschiedener Körnung bei etwa gleicher Ofenleistung (Versuch a und b) sowie bei Koksen gleicher Körnung aber unterschiedlicher Leistung (Versuch b und c). Diese Versuchsdaten wurden mit einer Sonde gemessen, die in der Achse des 3 m hohen Ofens mit der Beschickung niedergeführt wurde. Nähere Angaben über die Versuchsdurchführung sowie weitere Messergebnisse enthalten die Veröffentlichungen [10] und [11].

Die Höhe der Oxydationszone O des Kokes ist durch die Punkte A und B in der Sauerstoff-Kurve gekennzeichnet. Im Punkte A trifft der von unten zugeführte Wind auf die ersten Koksteilchen, und der Sauerstoff nimmt infolge Umsetzung zu CO_2 laufend ab, bis er bei B praktisch vollständig verbraucht ist. Die Entsäuerung des Kalksteins (Zone E) beginnt im Punkte C und ist bei D praktisch beendet. Oberhalb C bleibt der CO_2 -Gehalt konstant (etwa 44% CO_2) und unterhalb D stammt das im Gas enthaltene CO_2 nur aus der Verbrennungsreaktion. Kohlenmonoxyd trat bei diesen Versuchen nicht auf.

Bei den in Abb. 9 dargestellten Untersuchungen war das Verhältnis von Koks- zu Kalksteinmenge annähernd konstant (praktisch gleicher Wärmeverbrauch pro kg CaO). Der Vergleich der Versuche a und b zeigt, dass bei gleicher Leistung die maximale Temperatur beim Einsatz gröberen Kokes zurückgeht. Durch Steigerung der Leistung (Versuch c) lässt sich das Temperaturprofil jedoch wieder zu höheren Werten verschieben. Die Entsäuerung des Kalksteins beginnt bei etwa 850 °C, und für

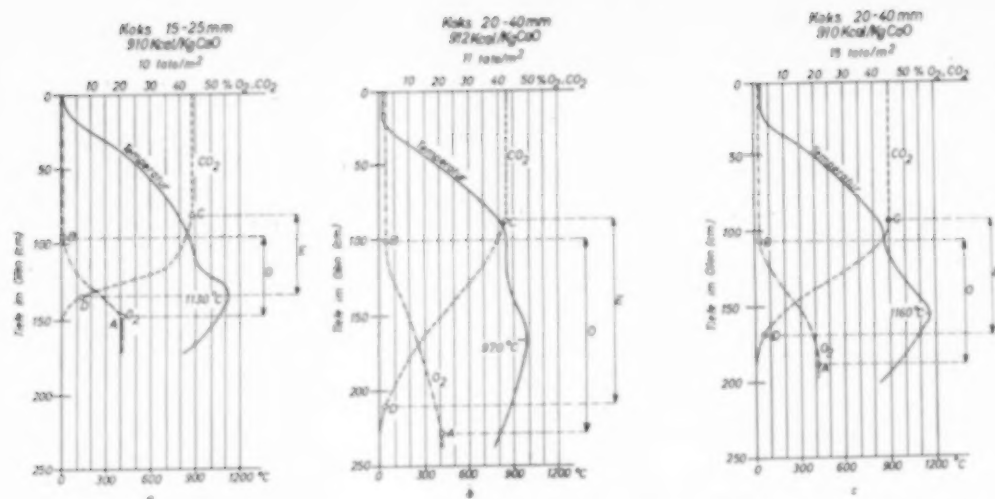


Abb. 9. Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Versuchsschachtofen der Rheinischen Kalksteinwerke, Wülfrath, beim Brennen von Kalksplitt, Steinkörnung 15-25 mm; nach WUHRER [11].

ihre Geschwindigkeit ist die über diesen Wert hinausgehende Temperatur massgebend. Allerdings soll die Temperatur des Kalkes 1100 °C nicht wesentlich überschreiten, da das Material sonst zu hart gebrannt wird. Für die Versuche a und c waren die Brennbedingungen somit günstig. Die Höhe der Oxydationszone ergab sich hierbei in befriedigender Übereinstimmung mit der Formel von WICKE [9]:

$$H = 5dV_f \quad (\text{cm}) \quad (4)$$

zu 52 bzw. 81 cm. Dabei ist $d(\text{cm})$ der Korndurchmesser des Kokes, und der Verdünnungsfaktor V_f des Kokes durch Kalkstein war bei diesen Versuchen gleich 6,0. Bei Versuch b war die Oxydationszone dagegen erheblich länger ($H = 127 \text{ cm}$). Die Abweichung von Gleichung (4) ist auf die verhältnismässig tiefe Temperatur der Oxydationszone zurückzuführen. Diese Gleichung wurde abgeleitet unter der Voraussetzung, dass für den Sauerstoff-Umsatz allein die Grenzschichtdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist und die Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs keine Rolle spielt. Bei technischen Verbrennungsprozessen ist dies fast immer erfüllt, da die in der Oxydationszone auftretenden Temperaturen durchweg über 1100 °C liegen. Zur Illustration dieses Zusammenhanges ist in Abb. 10 die effektive Geschwindigkeitskonstante für die Verbrennung eines Hüttenkokes

mit 3 cm Durchmesser bei einer für Kalkschachtofen üblichen Gasgeschwindigkeit von 25 cm/Sek NTP gegen die Temperatur aufgetragen. Wie aus der Abbildung sofort abzulesen ist, die Umsatzgeschwindigkeit und damit auch die Länge der Oxydationszone oberhalb 1100 °C nur durch die Grenzschichtdiffusion bestimmt. Bei tieferen Temperaturen hängt k_{eff} dagegen auch von der Reaktionsfähigkeit k_m (hier für die Verbrennungsreaktion $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) ab. Für die Zündung des Brennstoffs (der Zündpunkt liegt bei etwa 600 °C) ist die Reaktionsfähigkeit k_m sogar allein massgebend. Da nun bei Versuch b (Abb. 9) die mittlere Temperatur der Oxydationszone bei 900 °C lag, und hier nach Abb. 10 der Wert von k_{eff} etwa um den Faktor 1,5 unter dem Wert der reinen Grenzschichtdiffusion liegt, musste sich eine um diesen Faktor längere Oxydationszone ausbilden.

Kalkstein- und Koksgrösse sollten so aufeinander abgestimmt sein, dass Entsäuerungs- und Oxydationszone ungefähr gleich lang sind und die Temperatur in diesen Zonen bei 1100 °C oder etwas darunter liegt. Infolge der längeren Oxydationszone bei größerem Koks kann die Leistung eines Ofens bei festgehaltener Splittgrösse mit dem Koks-durchmesser erhöht werden. Allerdings darf man die Leistungssteigerung nicht zu weit treiben, da sonst die Wärmeerzeugung pro Zeiteinheit an jedem einzelnen Koksstück so gross wird, dass die

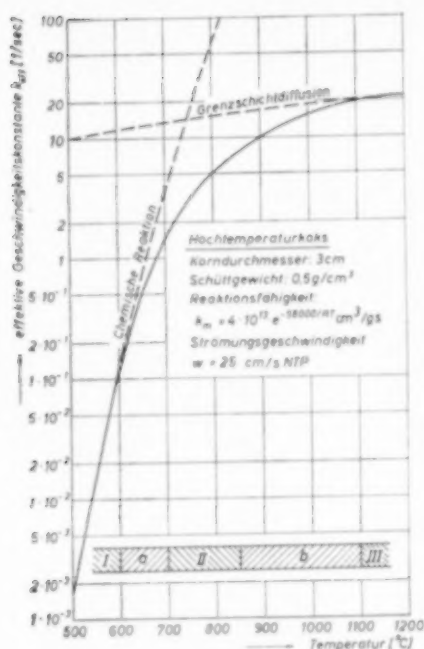


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten für die Verbrennung von Hüttenkoks mit Luft;

- Gebiet I: Der Umsatz wird durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion allein bestimmt;
 Gebiet II: Der Einfluss der Porendiffusion herrscht vor;
 Gebiet III: Die Diffusion durch die Gasgrenzschicht bestimmt den Umsatz; a, b Übergangsbereiche.

unmittelbar am Koks anliegenden Kalkstücke zu hart gebrannt werden.

Den Vorteilen, welche die Verwendung eines grobstückigen und relativ reaktionsträgen Kokes im allgemeinen mit sich bringt, steht allerdings als Nachteil gegenüber, dass hierbei die Temperaturschwelle, nach deren Unterschreitung die Oxydationszone schnell länger wird, verhältnismässig hoch liegt. Nach Abb. 10 liegt diese Temperaturschwelle, wie schon erwähnt, bei etwa 1100 °C. Nach Unterschreiten dieser Temperatur geht die durch eine schnelle, diffusionbedingte Verbrennung gekennzeichnete Oxydationszone über in einen Bereich, in dem der Koks nur "verglüht" und in welchem der Luftsauerstoff langsam und unvollständig umgesetzt wird. Infolge der niedrigen

Temperatur (vgl. Abb. 9, Versuch b) zieht sich die Entsäuerungszone dann sehr lang hin, und der Brand des Kalkes wird ungleichmässig, seine Qualität somit schlechter. Bei Verwendung reaktionsfähigerer Brennstoffe, z.B. Schwelkoke, Grudebriketts oder Holzkohle ist dieser Effekt weit weniger zu befürchten, da in diesem Falle die betreffende Temperaturschwelle niedriger liegt, so dass z.B. auch bei 950 °C noch eine durch Grenzschichtdiffusion bestimmte kurze Oxydationszone nach Gleichung (4) gewährleistet ist. Die Entsäuerungszone ist dann genügend kurz und gut zusammenhängend, so dass eine gleichmässige Kalkqualität erwartet werden kann.

Sollen reaktionsfähige Brennstoffe zum Kalkbrennen verwendet werden, wie z.B. Holzkohle in tropischen Gebieten, so dürfte für diese das Brennen von Kalksplitt besonders geeignet sein. Die hohe Reaktionsfähigkeit solcher Brennstoffe ist für die Oxydation günstig, und die zu erwartende CO-Bildung fällt beim Splittbrennen sehr viel weniger ins Gewicht als beim Brennen von grobstückigem Kalkstein. Ausserdem ist die Leistung pro m³ Ofenraum beim Brennen von kleinstückigem Material wesentlich höher als beim Brennen grosser Steine.

6. REAKTIONSFÄHIGKEIT UND GASZUSAMMENSETZUNG BEI DER ERZEUGUNG VON GENERATORGAS

Bei einer früher durchgeführten Berechnung von Vergasungsprozessen unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit [6] konnte gezeigt werden, dass bei autothermer Vergasung in ruhender Schicht der Sauerstoff des Vergasungsmittels auf einer Länge von 4 bis 5 Korndurchmessern vollständig zu CO₂ reagiert. An diese Oxydationszone schliesst sich die eigentliche Vergasungszone an, in der CO₂ und H₂O mit dem Brennstoff zu CO und H₂ umgesetzt werden. Zu Beginn dieser Zone ist die Umsatzgeschwindigkeit sehr gross, nimmt aber dann mit fallender Temperatur schnell ab. Nach etwa 50 Korndurchmessern kommen die Vergasungsreaktionen bei der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs bestimmt wird, praktisch zum Stillstand. Die Endgaszusammensetzung lässt sich bei festen Brennstoffschüttungen mit genügender Genauigkeit allein aus einer Enthalpiebilanz bei

der Reaktionsendtemperatur T_E ermitteln, wenn nur eine Vergasungskomponente, z.B. CO_2 , anwendend ist. Wird dagegen mit CO_2 und H_2O gleichzeitig vergast, wie z.B. beim Generatorgasprozess, so ist eine weitere Beziehung erforderlich, durch welche die verschiedenen Geschwindigkeiten der Umsetzungen von Kohlenstoff mit CO_2 und H_2O berücksichtigt werden.

Im Folgenden wird eine solche Berechnung der Gaszusammensetzung für die Luftvergasung von Koks durchgeführt und mit technischen Daten von PLENZ [12] verglichen ("Leistungsversuch an einer Koksvergasungsanlage auf dem Gaswerk Berlin-Neukölln"). Der verwendete Koks, der sehr aschenreich war (19,4 Prozent bezogen auf Trockenkoks), stand für einen Reaktionsfähigkeitstest nicht mehr zur Verfügung. Für die zur Berechnung der Reaktionsendtemperatur erforderliche Reaktionsfähigkeit wurde daher der oberschlesische Koks (Nr. V in Abb. 3) zugrundegelegt: $k_m = 1,7 \cdot 10^{13} \exp(-80000/RT) \text{ cm}^3/\text{g Sek.}$. Als Schüttgewicht wurde $M_K = 0,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Die Leistung der Drehrostgeneratoren von 2,6 m Durchmesser war nicht hoch; die Gasgeschwindigkeit ergab sich daraus zu 10,2 cm/Sek NTP (bezogen auf leeren Generator). Setzt man diese Werte in Gleichung (2) ein, so gilt:

$$0,5 \cdot 1,7 \cdot 10^{13} \exp(-80000/RT_E) = 10^{-4} \cdot 10,2 T_E/273$$

daraus folgt eine Reaktionsendtemperatur

$$T_E = 1143^\circ \text{K} = 870^\circ \text{C}$$

Für diese Temperatur wird nun die Enthalpiebilanz für den Umsatz von 1 Mol O_2 berechnet, das dem Gasgenerator durch die bei $57,5^\circ \text{C}$ mit Wasserdampf gesättigte Luft zugeführt wird. Aus Tab. 1 ersieht man die prozentuale Zusammensetzung des Vergasungsmittels sowie die auf 1 Mol O_2 kommenden N_2 - und H_2O -Mengen. Für die Rechnung wird angenommen, dass der Sauerstoff (1 Mol) mit einem Mol Kohlenstoff zu einem Mol CO_2 reagiert. Dieses CO_2 setzt sich dann zu einem Bruchteil x_{CO_2} zu CO um, wobei x_{CO_2} Mole C verbraucht werden und $2x_{\text{CO}_2}$ Mole CO entstehen. Entsprechend reagiert der H_2O -Anteil (1,01 Mole) mit einem Umsatzgrad $x_{\text{H}_2\text{O}}$ zu je 1,01 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ Molen H_2 und CO unter Verbrauch von 1,01 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ Molen C.

Der Gesamtkohlenstoffverbrauch je Mol O_2 beträgt somit $(1 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})$ Mole Reinkoks.

Enthalpiebilanz bei 870°C

Zugeführte Energie:

Verbrennungsenthalpie des Kohlenstoffs:

$$(1 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})97,00 \quad \text{kcal}$$

Fühlbare Wärme (bei 870°C) des Reinkoks:

$$(1 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})3,62 \quad \text{kcal}$$

und der Asche:

$$(1 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})0,57 \quad \text{kcal}$$

Fühlbare Wärme des Vergasungsmittels ($57,5^\circ \text{C}$)

$$\left. \begin{array}{ll} 1 \text{ Mole } \text{O}_2 & : 0,41 \text{ kcal} \\ 1,01 \text{ Mole } \text{H}_2\text{O} & : 0,48 \text{ kcal} \\ 3,77 \text{ Mole } \text{N}_2 & : 1,51 \text{ kcal} \end{array} \right\} = 2,40 \text{ kcal}$$

Abgeführte Energie:

Im Gas chemisch gebundene Wärme

$$\text{CO } (2x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Mole}): (2x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})67,61 \quad \text{kcal}$$

$$\text{H}_2 (1,01x_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Mole}): 1,01x_{\text{H}_2\text{O}}57,75 \quad \text{kcal}$$

Fühlbare Wärme des Gases (870°C)

$$\text{CO}_2 (1 - x_{\text{CO}_2} \text{ Mole}): (1 - x_{\text{CO}_2})10,15 \quad \text{kcal}$$

$$\text{H}_2\text{O } (1,01(1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) \text{ Mole}): 1,01(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})7,87 \quad \text{kcal}$$

$$\text{CO } (2x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Mole}): (2x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})6,52 \quad \text{kcal}$$

$$\text{H}_2 (1,01x_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Mole}): 1,01x_{\text{H}_2\text{O}}6,14 \quad \text{kcal}$$

$$\text{N}_2 (3,77 \text{ Mole}): 3,77 \cdot 6,44 \quad \text{kcal}$$

Wärmeverluste an den Wassermantel (5,44 Prozent der Verbrennungsenthalpie):

$$(1 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}})0,0544 \cdot 97,00 \quad \text{kcal}$$

Aus dieser Bilanz, in welcher die Umsatzgrade α_{CO_2} und $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ als Unbekannte eingehen, folgt als erste Bestimmungsgleichung für die α -Werte:

$$55,93 = 42,20\alpha_{\text{CO}_2} + 34,59\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

Die zweite hiervon unabhängige Beziehung lässt sich wie folgt herleiten:

Die Abhängigkeit des Umsatzgrades α von der effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} und der Verweilzeit τ lässt sich angenähert darstellen durch:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_{\text{eff}}\tau) \quad (6)$$

wobei $k_{\text{eff}}\tau$ die Damköhler-Zahl Da ist.

Setzt man in Gleichung (6) einmal $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ und $k_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O})$, dann α_{CO_2} und $k_{\text{eff}}(\text{CO}_2)$ ein, logarithmiert und dividiert beide Gleichungen, so folgt:

$$\frac{\ln(1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}})}{\ln(1 - \alpha_{\text{CO}_2})} = \frac{k_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O})}{k_{\text{eff}}(\text{CO}_2)} \quad (7)$$

wobei $k_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O})$ bzw. $k_{\text{eff}}(\text{CO}_2)$ Mittelwerte über die temperaturabhängigen k_{eff} -Werte der Vergasungsreaktionen $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ bzw. $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ darstellen.

Die Vergasung mit H_2O verläuft bei tiefen Temperaturen im Bereich rein chemisch bestimmter

Reaktion etwa fünf mal so schnell wie die Boudouard-Reaktion [13]. Bei hohen Temperaturen, im Gebiet der Grenzschichtdiffusion, sind die k_{eff} -Werte dagegen gleich. Für das Verhältnis der Mittelwerte dürfte daher näherungsweise gelten:

$$k_{\text{eff}}(\text{H}_2\text{O})/k_{\text{eff}}(\text{CO}_2) = 2 \quad (8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (8) in Gleichung (7) ergibt sich als zweite Gleichung für CO_2 und H_2O :

$$(1 - \alpha_{\text{CO}_2})^2 = (1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (9)$$

oder

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 2\alpha_{\text{CO}_2} - \alpha_{\text{CO}_2}^2 \quad (9a)$$

Aus den Gleichungen (5) und (9) bzw. (9a) ergeben sich dann die Umsatzgrade zu:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = 0,62 \text{ und}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,86.$$

Mit diesen Daten lässt sich dann die in Tabelle 1 angegebene Gaszusammensetzung leicht berechnen, der die gemessenen Werte gegenübergestellt sind.

Anerkennung—Für anregende Diskussionen danke ich den Herren Dr. G. HEYNERT, Dr. J. WILLEMS und Dr. J. WUHRER sowie besonders Herrn. Prof. Dr. E. WICKE.

Tabelle 1. Gaszusammensetzung, Vergasung von Koks mit Luft, berechnet nach Daten von F. PLENZ (Reaktionsendtemperatur 870 °C)

	Vergasungsmittel		Endgaszusammensetzung, gerechnet			Endgas trocken, gemessen		
	(mol)	(%)	feucht (mol)	feucht (%)	trocken (%)	mittl. Werte (%)	Streibbreite (%)	
CO ₂	—	—	$1 - x_{\text{CO}_2}$	= 0,38	5,2	5,3	5,1	4,0– 5,7
O ₂	1,00	17,3	—	—	—	0,3	0,2– 0,5	
CO	—	—	$2x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}}$	= 2,11	29,0	29,6	28,9	28,4–29,4
H ₂	—	—	$1,01x_{\text{H}_2\text{O}}$	= 0,87	12,0	12,2	12,5	10,7–13,7
CH ₄	—	—	—	—	—	0,4	0,0– 1,2	
N ₂	3,77	65,2		3,77	51,9	52,9	52,8	51,7–54,8
H ₂ O	1,01	17,5	$1,01(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})$	= 0,14	1,9	—	—	—
Summe	5,78	100,0	$5,78 + x_{\text{CO}_2} + 1,01x_{\text{H}_2\text{O}}$	= 7,27	100,0	100,0	100,0	—

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

c = Konzentration des reagierenden Gases		T = Temperatur	°K oder °C
	mol/cm ³	T_E = Reaktionsendtemperatur	°K oder °C
d = Korndurchmesser	cm	v = Volumengeschwindigkeit des Gases	cm ³ /Sek
D = Diffusionskoeffizient	cm ² /Sek	v_0 = Volumengeschwindigkeit bei Eintritt in den Reaktionsraum	
F = spezifische geometrische Oberfläche	cm ² /cm ³	V_f = Verdünnungsfaktor des Kokes	
H = Höhe der Oxydationszone	cm	w = Lineargeschwindigkeit des Gases bezogen auf leeren Reaktor	cm/Sek
k_{eff} = effektive Geschwindigkeitskonstante bezogen auf 1 cm ³ Reaktionsraum	1/Sek	$w(T_E)$ = Lineargeschwindigkeit bei der Reaktionsendtemperatur	cm/Sek
$k_{eff}(\text{CO}_2)$ = k_{eff} für die Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$		α = Umsatzgrad	
$k_{eff}(\text{H}_2\text{O})$ = k_{eff} für die Reaktion $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$		$\alpha_{\text{CO}_2}, \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ = Umsatzgrad des CO ₂ bzw. H ₂ O	
$k_{eff}(T_E)$ = k_{eff} bei der Reaktionsendtemperatur T_E		β = Stoffübergangszahl	cm/Sek
k_m = Konstante der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf 1 g Koks	cm ³ /g Sek;	η = Nutzungsgrad der inneren Oberfläche des Kokes	
	Reaktionsfähigkeit	τ = Verweilzeit	Sek
m = Brennstoffmasse	g	Da = Damköhler'sche Kenngrösse	
M_K = Brennstoffmasse je cm ³ Reaktionsraum	g/cm ³	Re = Reynolds'sche Kenngrösse	
n_C = Molzahl Kohlenstoff	mol	Sh = Sherwood'sche Kenngrösse	
R = Gaskonstante = 1,986 cal/mol grad			
t = Zeit	Sek		

LITERATUR

- [1] HEDDEN K. *Brennst. Chemie* 1960 (im Druck).
- [2] VAN KREVELEN D. W. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 553.
- [3] HEYNERT G. und WILLEMS J. *Stahl u. Eisen* 1959 **79** 1545.
- [4] SCHÜRMANN E., ZISCHKALE W. und HEYNERT G. *Stahl u. Eisen* (im Druck).
- [5] KINNEY S. P. *Blast Furnace* 1925 **13** 243; Ullmanns *Encyklopädie der Technische Chemie*, W. Foerst, Urban und Schwarzenburg, München-Berlin 3. Auflage (1955) Bd. 6 p. 315.
- [6] HEDDEN K. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 125.
- [7] HEYNERT G., ZISCHKALE W. und SCHÜRMANN E. *Stahl u. Eisen* (im Druck).
- [8] WUHRER J. und HEDDEN K. *Zement-Kalk-Gips* 1956 **9** 146.
- [9] WICKE E. *Zement-Kalk-Gips* 1956 **9** 140.
- [10] WUHRER J. *Chem.-Ing.-Tech.* 1958 **30** 19.
- [11] WUHRER J. *Tonindustr. Ztg.* 1958 **82** 233.
- [12] PLENZ F. *Feuerungstechnik* 1926/27 **15** 232.
- [13] HEDDEN K. und WICKE E. *Proc. 1957 Conf. Carbon*, p. 249. Pergamon Press 1959.

J2. Entscheidende Gesichtspunkte für die Projektierung von Ionenaustauschapparaten

E. H. BECKER-BOOST

Dr. C. Otto & Comp., Bochum

und Institut für chemische Technologie, Technische Hochschule, Darmstadt.

Zusammenfassung—Für eine Berechnung von Ionenaustauschapparaten nach den "klassischen" Gesetzen der Statik und Kinetik fehlen die theoretischen Unterlagen, was insbesondere auf Systeme aus höher konzentrierten Lösungen und stärker als handelsüblich vernetzten Ionenaustauschern zutrifft. Darum wird die Projektierung weitgehend auf empirischen Zusammenhängen aufgebaut, wofür einerseits die Beladbarkeit und deren Abhängigkeit vom Regeneriermittelaufwand, andererseits ein Ionenübergangskoeffizient gewählt werden.

Damit können auch asymmetrische Beladungskurven charakterisiert werden. Wenn die Zusammenhänge zwischen Beladung des Ionenaustauschers und Verweilzeit der Flüssigkeit sowie ihrer Konzentration experimentell ermittelt sind, so können die Abmessungen technischer Apparate, in denen die gleiche Austauschsorte mit der gleichen Flüssigkeit reagieren soll, berechnet werden.

Résumé—Pour calculer les appareils échangeurs d'ions selon les lois "classiques" de la statique et de la cinétique il manque les bases théoriques, ce qui s'applique en particulier aux systèmes avec des solutions à concentration plus élevée et avec des échangeurs d'ions qui sont plus ramifiés qu'il ne soit d'usage dans le commerce. C'est pourquoi ces appareils sont largement projetés à la base de relations empiriques, dans lequel but on choisit d'une part la chargeabilité et sa dépendance de la quantité d'agent de régénération et d'autre part un coefficient de transfert d'ions.

C'est ainsi qu'on peut aussi caractériser les courbes de chargement asymétriques. Quand les relations entre le chargement de l'échangeur d'ions et le séjour du liquide ainsi que la concentration de celui-ci ont été déterminés par voie expérimentale on peut procéder au calcul des dimensions des appareils techniques dans lesquels la même espèce d'échangeur doit réagir avec le même liquide.

Abstract—A theoretical basis for calculation of ion exchanger plant according to the classical laws of statics and kinetics is lacking; this applies particularly to systems using solutions of higher concentrations and ion exchangers with a higher degree of cross-linking than the usual commercial products. For this reason designs of these plants are based mainly on empirical relations, i.e. on the dependence of the chargeability on the consumption of regenerating agent, and on an ion transfer coefficient.

This also permits characterization of asymmetrical loading curves. When the relations between the loading of the ion exchanger on the one hand and the residence time of the liquid and its concentration on the other have been determined experimentally, the dimensions of technical plants in which ion exchangers of a given type are to react with a given type of liquid can be calculated.

1. DIE PROJEKTIERUNGSMETHODIK FÜR TECHNISCHE IONENAUSTAUSCHAPPARATE

Die Aufgabe, eine technische Ionenaustauschanlage zu projektieren, kann in fünf Teilaufgaben gegliedert werden: der erste Schritt ist die Auswahl der für die betreffende Umsetzung am besten geeigneten Ionenaustauschersorte, wofür im allgemeinen Versuche im Laboratorium und im halbertechnischen Betrieb erforderlich sind. Die folgenden Aufgaben

können am Schreibtisch gelöst werden. Zunächst ist die Ionenaustauschermenge, die zur Reinigung des gegebenen Flüssigkeitsvolumens bis auf eine vorgeschriebene Endkonzentration erforderlich ist, zu berechnen. Sodann kann unter Abstimmung auf die hydrodynamischen Eigenschaften des Austauschers nämlich den Druckverlust in einer Austauschersäule und ihre Ausdehnung beim Aufstromverfahren – die Apparatur dimensioniert und die Zeit, die die Verfahrensschritte brauchen, festgelegt

werden. Der vierte Schritt ist die *Konstruktion* der Ionenaustauschapparate und der Zubehöreinrichtungen. Da es sich hierbei um Erfahrungswissen handelt, für das keine Methodik abgeleitet werden kann, wird diese Teilaufgabe in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt. Eine jede Projektierung schliesst mit der *Wirtschaftlichkeitsberechnung*, also der Gegenüberstellung von Herstellungskosten eines Produktes und dafür erzieltm Erlös, ab. Sofern das Ionenaustauschverfahren auf die *Reinigung* von Lösungen und nicht auf die Gewinnung von Substanzen daraus angewandt wird, gibt man die Reinigungskosten (z.B. je m³ Flüssigkeit) an.

2. DIE AUSWAHL EINER IONENAUSTAUSCHERSORTE AUF GRUND IHRER WICHTIGSTEN EIGENSCHAFTEN

(a) Allgemeine Hinweise

Da die Wechselwirkungen zwischen dem festen Ionenaustauscher und der Umsatzlösung von Fall zu Fall verschieden sind, so kann der Ionenaustauscher aus den verfügbaren Typen erst dann ausgewählt werden, wenn die Reaktion mit der zu verarbeitenden Lösung untersucht ist. Zur groben Abschätzung der Eignung genügen Schüttel- oder Filterversuche im Laboratoriumsmassstab.

Es sind *mechanische* Eigenschaften, wie Abrieb, Druckverlust und Schichtausdehnung, und *chemische* Eigenschaften, nämlich die chemische Beständigkeit, die Beladbarkeit und die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ionenaustauschersorten zu prüfen und die dadurch charakterisierte Qualität gegen die Kosten abzuwägen. Obwohl heute eine grosse Anzahl von Ionenaustauschersorten auf dem Markt ist, so erfordert doch die eine oder andere Aufgabe eine Abwandlung eines an sich geeigneten Typs zu einem "massgerechten" ("tailor-made") Ionenaustauscher, was aber nicht zu der Projektierung einer Anlage, sondern zur Entwicklung des betreffenden Verfahrens zählt und was im allgemein die Lieferfirmen für Ionenaustauscher übernehmen.

(b) Die Beladbarkeit der Ionenaustauscher

Die Beladbarkeit eines Ionenaustauschers ist diejenige Menge einer bestimmten Ionensorte, die von einer Gewichts- oder Volumeneinheit des mit

den "Gegenionen" beladenen Ionenaustauschers gebunden werden kann, wobei der Bezugzustand des Austauschermaterials im Hinblick auf Beladung, Quellung, Körnung und Wassergehalt angegeben werden muss, falls es sich nicht um wohldefinierte, typisierte Markenerzeugnisse handelt. Es ist üblich, das Volumen einer in Wasser gequollenen, mit dem vorgesehenen Regeneriermittel im Überschuss regenerierten und mit Wasser gespülten, von Hand eingerüttelten Austauscherschicht zugrunde zu legen. Da die Beladbarkeit von dem Phasengleichgewicht der austauschenden Ionensorten zwischen der Lösung einerseits und der festen Austauscherphase andererseits bestimmt wird, ist die Beladbarkeit eines jeden Austauschertyps keine eindeutige "Stoff-Konstante", sondern muss für jedes System aus Lösung und Ionenaustauscher experimentell ermittelt werden.

Durch die sog. *stöchiometrische Beladbarkeit* $c_{s, st}$, die durch die Anzahl der Äquivalente an austauschaktiven Gruppen im Ionenaustauscher definiert ist, kann jede Austauschersorte charakterisiert werden, auch wenn selbst beim gleichen Produkt von Lieferung zu Lieferung Schwankungen vorkommen. Die stöchiometrische Beladbarkeit hängt insbesondere vom Vernetzungsgrad des Austauschers, von seiner Herstellungsweise und seiner Packungsdichte ab und kann in der Praxis dann ausgenützt werden, wenn eine lange Ionenaustauschersäule, die mit einem sehr grossen Überschuss an Regeneriermittel behandelt wurde, von einer grossen Menge der Umsatzlösung, die eine stärker affine Ionensorte als die in der regenerierten festen Phase gebundene enthält, langsam durchströmt wird.

Falls die gleiche Ionenaustauscherschicht mit einer stärker konzentrierten Lösung, die zum Beispiel bezüglich der austauschbaren Ionen 0,5-normal ist, umgesetzt wird, so wirkt sich zusätzlich zu der stöchiometrischen die sog. *adsorptive Beladbarkeit* $c_{s, a}$ aus. Je höher die Konzentration an Salzen in der Lösung ist, umso mehr davon wird, der Donnanschen Theorie folgend, im *Innern* des Gelgerüsts gebunden, weshalb diese Bindungsart auch als sog. *Neutralsalzadsorption* bezeichnet wird, die zusätzlich durch eine Adsorption der ionisierten Lösungsbestandteile an der *Kornoberfläche* verstärkt werden kann. Da die adsorptive

Beladbarkeit in manchen Fällen (GRIESSBACH [1]) ein Mehrfaches der stöchiometrischen sein kann, so muss der Einfluss dieser Komponente, als ein entscheidender Gesichtspunkt bei der Projektierung stets untersucht werden.

Die *maximale Beladbarkeit* Σc_s eines Ionenaustauschers ist die Summe aus der stöchiometrischen und der adsorptiven Beladbarkeit und eine für jedes gegebene System aus Ionenaustauscher und Lösung – also *nicht* für die betreffende Austauschsorte allein – charakteristische Grösse.

Im technischen Betrieb kann davon im allgemeinen nur ein Bruchteil, der als *effektive Beladbarkeit* $c_{s,eff}$ bezeichnet wird, ausgenützt werden, wobei der sog. *Ausnutzungsgrad* η einer Ionenaustauschersäule durch die Gleichung

$$c_{s,eff} = \eta \cdot c_{s,st} + c_{s,a} = \eta \cdot \Sigma c_s + (1 - \eta) \cdot c_{s,a} \quad (1)$$

definiert werde. Somit ist der Einfluss aller vorgegebenen und frei veränderlichen Bedingungen des intermittierenden Betriebes einer Ionenaustauschersäule implizite in dem *empirisch* ermittelten Zahlenwert für den Ausnutzungsgrad enthalten. Um die verschiedenen Einflüsse zu eliminieren und ihre Bedeutung für jedes der Systeme von Austauscher und Lösung zu erkennen, werde der Ausnutzungsgrad in ein Produkt von Einzelwirkungsgraden aufgeteilt:

$$\eta = \eta_R \cdot \eta_B \cdot \eta_G \cdot \eta_v \quad (2)$$

Zunächst bezeichnet der *Regenerierungsgrad* η_R , der den Erfolg der Regenerierung charakterisiert, den Bruchteil der "beladbaren" austauschaktiven Gruppen, bezogen auf die insgesamt vorhandene Anzahl.

$$c_{s,eff} = \eta_R \cdot c_{s,st} + c_{s,a} \text{ (für } \eta_B \cdot \eta_G \cdot \eta_v = 1) \quad (3)$$

Der Bruchteil η_R wird durch die Intensität der Regenerierung, insbesondere durch die Art und die Menge des Regeneriermittels sowie dessen Konzentration, Temperatur und Verweilzeit bestimmt, wobei η_R dem Wert 1 umso näher kommt, je grössere Überschüsse des Regeneriermittels angewandt werden, was in Abb. 1 erläutert ist.

Von der nach der Regeneration verfügbaren Beladbarkeit wird bei der Beladung im allgemeinen wiederum nur ein Bruchteil η_B , der als *Beladungsgrad* bezeichnet werde, ausgenützt. Er hängt einer-

seits von dem Gleichgewicht und der Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Beladung, also von "*Eigenschaften*" des vorgegebenen Systems, andererseits von den *Betriebsbedingungen* (Strömungsgeschwindigkeit, mittlerer Verweilzeit sowie Temperatur der Lösung) ab, die nur zum Teil frei wählbar und zum anderen Teil durch Menge und Art der Ausgangslösung gegeben sind. Es wird definiert, dass $\eta_B = 1$, wenn der Ionenaustauscher keine weiteren Mengen der zu bindenden Ionensorte mehr aufnimmt, was bei Austauschersäulen dann der Fall ist, wenn die Konzentration c_e der "vergehenden" Ionensorte in der abfliessenden Lösung den Ausgangswert C_0 erreicht hat.

Der Einfluss der *Dimension* der Apparatur und ihrer Konstruktion, zum Beispiel des Verhältnisses der Höhe einer Austauschersäule zu ihrem Durchmesser, die sich auf die Verteilung der Lösung auf den Säulenquerschnitt, also auf ihre effektive Verweilzeit auswirken, wird durch einen sog. *geometrischen* Faktor η_G , der bei der Übertragung von Laboratoriumsversuchen in die technische Apparatur wesentlich sein kann, berücksichtigt, wobei η_G sich bei Abstromverfahren umso mehr dem Wert 1,0 nähert, je schlanker eine Säule ist. Wichtig sind die Randgängigkeit und die Kanalbildung, deren Einfluss nur durch Versuche bestimmt werden kann. Bei den sog. Filterversuchen wird der geometrische Faktor zunächst zusammen mit dem Beladungsgrad gemessen und kann durch systematisches Variieren der Apparatur nach den Ähnlichkeitsgesetzen eliminiert werden.

KLAMER [2] gibt Faktoren für die Übertragung von Laboratoriumsergebnissen auf die technische Apparatur an, wobei je nach dem Mechanismus des Ionenaustausches neben der Oberfläche der Ionenaustauscher die Schichthöhe sowie die Strömungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen.

Schliesslich können verschiedene Bestandteile der Umsatzlösung, wie Schwebestoffe, Öle, koagulierende Substanzen sowie unlösliche Umsetzungsprodukte des Beladungsvorganges* die Beladbarkeit einer Ionenaustauschersorte, verglichen mit

*Beispielsweise kann sich beim Durchsatz von hartem Wasser durch einen mit Schwefelsäure regenerierten, noch Reste davon enthaltenden Ionenaustauscher Calciumsulfat bilden, das sich auf oder in den Körnchen ablagert und ihre "Poren" verstopft.

Tabelle 1. Die Definition der Beladbarkeit, ihre Bestimmung sowie ihre Abhängigkeit bei gegebenem System aus Ionenaustauscher und Lösung

Bezeichnung	Abkürzung	Definition	Einflussgrößen	Bestimmungsmethode
1. Stöchiometrische B	$c_{s,st}$	Anzahl der austauschaktiven Gruppen je Gewichts- oder Schüttvolumeneinheit	Vernetzungsgrad; Körnung des Austauschers; Art der austauschenden Ionen	Titration der vorhandenen H^+ - bzw. OH^- -Ionen
2. Adsorptive B ("Neutral-salzadsorption")	$c_{s,a}$	Nicht stöchiometrische Ad- und Absorption beider entgegengesetzt geladener Ionensorten	Ausgangskonzentration der Lösung; Gehalt des Ionenaustauschers an Wasser insgesamt und an Adhäsionswasser; Körnung	Ausspülen der Filterschicht nach der Beladung, z.B. mit Wasser oder Lösungsmittel
3. Maximale B	Σc_s	$\Sigma c_s = c_{s,st} + c_{s,a}$	Wie 1 und 2	Durchlauf der Lösung durch eine Säule, bis die Konzentration im Ablauf der Ausgangskonzentration, gleich ist oder Schütteln mit grossem Lösungsüberschuss
4. Effektive B*	$c_{s,eff}$	$c_{s,eff} = \eta \cdot c_{s,st} + c_{s,a}$ $\eta = \eta_R \cdot \eta_D \cdot \eta_G \cdot \eta_F$ ("Ausnutzungsgrad")	η_R = Regenerierungsgrad η_D = Beladungsgrad η_G = Geometrischer Faktor η_F = Verschmutzungsfaktor	Intermittierende Beladung und Regeneration in einer Laboratoriums- oder Betriebs-Säule

*In der Literatur oft als "nutzbare Volumenkapazität" bezeichnet und mit "NVK" abgekürzt.

der in sauberen Lösungen gemessenen, oft erheblich vermindern, was durch einen "Verschmutzungsfaktor" η_v berücksichtigt wird, der durch zahlreiche intermittierende Versuche mit "synthetisch" hergestellten, sauberen Lösungen einerseits und mit den zu verarbeitenden, technischen Flüssigkeiten andererseits berechnet werden kann.*

Insgesamt bewirken die genannten Einflussgrößen einen mehr oder weniger schnellen Anstieg der Konzentration c_e der vergehenden Ionensorte in der Lösung, die aus einer Ionenaustauschersäule abfließt, was durch die Form der sog. "Beladungskurve" veranschaulicht wird. Die Tabelle 1 gibt zusammenfassend die Definition der Beladbarkeit, Methoden zu ihrer Bestimmung sowie die wichtigsten Einflussgrößen an.

(c) *Die Regenerierung des beladenen Ionenaustauschers*

(i) *Die Aufgabe der Regenerierung.* Durch die Regenerierung soll einerseits der Ionenaustauscher intensiv "wiederbelebt" werden, andererseits soll dabei in vielen Fällen eine hoch konzentrierte Salzlösung erzeugt werden, damit deren Eindampfung (auf kristallisiertes Salz) möglichst wenig Dampf erfordert, die aber zugleich wenig überschüssiges Regeneriermittel enthält, was oft die Voraussetzung für eine gute Kristallisation ist, wobei noch der Anstieg der Konzentration während des Eindampfens der Lösung berücksichtigt werden muss. Diese Aufgabe – reine Raffinate sowie hoch angereicherte Extrakte zugleich zu gewinnen – ist z.B. aus der Absorption und der Extraktion bekannt. Ihre Lösung erfordert eine Untersuchung über den Einfluss der angewandten Menge des Regeneriermittels und seiner Konzentration auf den Regeneriereffekt. Während bei der Entionisierung von Kesselspeisewasser, wo es auf ein sehr reines Wasser ($c_e/C_0 < 1\%$) und nicht auf ein angereichertes Regenerat ankommt, eine nur 5- bis 10-prozentige Natriumchlorid- oder Salzsäurekonzentration günstige Ergebnisse bringt, wird bei der Regeneration mit Metallionen beladener Ionen-

austauscher eine höher konzentrierte (oft eine 30- oder 40-prozentige Säure) in entsprechend geringer Menge angewandt, damit auf Kosten der Endreinheit ($c_e/C_0 = 5-10\%$) ein stark konzentriertes, zur Verdampfung auf verkäufliche Metallsalze geeignetes Regenerat anfällt.

(ii) *Der Einfluss der Regeneriermittelmenge auf die Beladbarkeit.* Als Beispiel dafür, welchen Einfluss die beim Regenerieren angewandte Regeneriermittelmenge auf die Beladbarkeit hat, wurde für einige Polystyrolsulfonsäuren, die mit 16, 20 bzw. 25-27% Divinylbenzol vernetzt waren, das Wechselspiel zwischen Beladung mit Ammoniumionen und Regeneration mit Schwefelsäure in Laboratoriums- und halbtechnischen Apparaturen untersucht, wobei die Konzentration der Schwefelsäure verändert, ihre Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit jedoch jeweils konstant gehalten wurden.

Andere Variable, die auf die Regenerierung einwirken können, wie Temperatur und Verweilzeit der Regenerierlösung sowie deren Vorbeladung mit der zu entfernenden Ionenart, müssen durch Versuchsreihen empirisch eliminiert werden da die bisher ausgearbeitete Projektierungsmethodik für Ionenaustauscher keine Aussage über das Verhalten verschiedener Ionenaustauschertypen beim Regenerieren ermöglicht.

Einige Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Die Regenerierkurven für das System $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$ und diejenigen für die Enthärtung im $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ – sowie im $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ – Zyklus zeigen bei mittelstark vernetzten Kationenaustauschern (Kurve 1 und 3) einen ganz ähnlichen Verlauf, während bei der Enthärtung sehr harter, viel Natriumchlorid enthaltender Wässer die Beladbarkeit – wegen der sog. "Gegenionenwirkung" des Natriumchlorides – an sich niedrig ist und ausserdem durch höheren Regeneriermittelaufwand im betrachteten Bereich praktisch auch nicht mehr gesteigert werden kann.

Die Vernetzung der Ionenaustauscher – zum Beispiel der Gehalt an Divinylbenzol in Polystyrolsulfonsäuren – hat in den meisten Fällen, wie Abb. 1 zeigt, auf die Regenerierbarkeit nur geringen Einfluss.

Je mehr Regeneriermittel angewandt wird, umso grösser sind die laufenden Ausgaben dafür, aber umso mehr kann auch die Beladbarkeit erhöht

*Auch die "Alterung" der Ionenaustauscher, womit die Abnahme der Beladbarkeit mit der Zeit bezeichnet sei, die durch chemischen Angriff ("Korrosion") oder mechanische Abnutzung ("Erosion" oder "Abrieb") verursacht wird, kommt durch diesem Faktor zum Ausdruck.

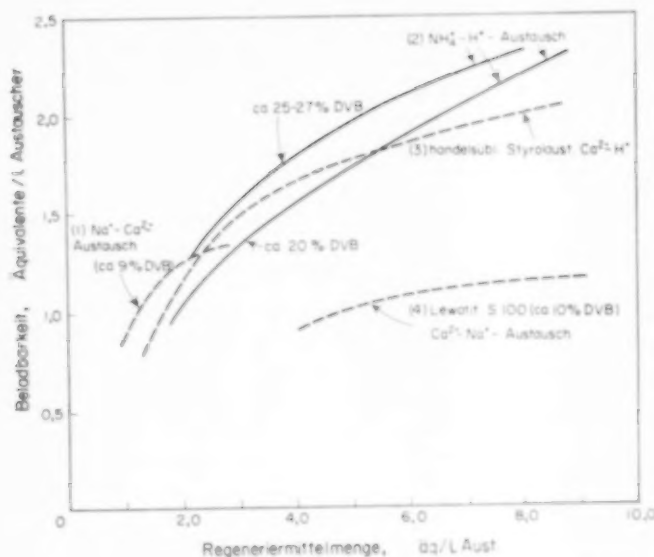


Abb. 1. Die effektive Beladbarkeit für verschiedene Ionenaustauschersorten, abhängig von der Regeneriermittelmenge, die bei der vorhergehenden Regeneration angewandt wurde.

- (1) Beladung beim Durchbruch für eine 1,0 m hohe Schicht eines mit ca. 9% DVB vernetzten Polystyrolsulfonsäureaustauschers der Chemical Process Comp. (Leaflet No. 24, 1953).
- (2) Mittelwerte bei erschöpfender Beladung im Laboratorium und in halotechnischen Apparaturen mit Ammoniakwasser, das ca. 4-6 [g NH_3/l] enthält, bei mehrstufiger Regeneration mit ca. 30 %iger Schwefelsäure, für zwei verschieden hoch vernetzte Polystyrolsulfonsäureaustauscher.
- (3) Beladung beim Durchbruch im Ca^{2+} - H^{+} -Zyklus bei handelsüblichen Polystyrolsulfonsäuren, z.B. Lewatit S 100 (nach Bayer-Lewatit-Ringbuch) bei stufenweiser Regeneration mit 1-, 2- und 4 %iger Schwefelsäure sowie mit Salzsäure; Rohwasser mit 15,5° dH und 7,5° dH NaCl-Gehalt; vgl. auch LIST und TREGEL [3].
- (4) Beladung von Lewatit S 100, das mit 10 %iger NaCl-Lösung regeneriert wurde, bei der Enthärtung eines extrem harten Wassers ($C_0 = 100^\circ \text{dH}$ und 385°dH NaCl) bis auf 4-6° dH Resthärte. Versuche der Farben-Fabriken Bayer.

werden, wodurch die Kosten für die Apparatur und damit für deren Amortisation und Verzinsung gesenkt werden können. Die Kurven auf Abb. 1 sind daher eine der Grundlagen für die Berechnung der Kosten von Ionenaustauschprozessen.

(d) Die Umsetzungsgeschwindigkeit beim Ionenaustausch

Während die Kinetik des Ionenaustausches quantitativ nur für den sog. Isotopenaustausch als

geschlossene, bestätigte Theorie bezeichnet werden kann, kann die Austauschgeschwindigkeit von Ionen verschiedener Beweglichkeit oder Wertigkeit nur mit Hilfe von vereinfachenden Annahmen beschrieben werden, die dann zu schlechter Übereinstimmung zwischen Gleichung und Experiment führen. Der Einfluss der Körnung, der Quellung sowie des Elektrolytüberschusses und schliesslich der Durchmischung – damit sind nur die wichtigsten Punkte genannt – auf die Umsetzungsgeschwindigkeit ist so gross, dass die Kinetik eines Systems aus Lösung und Ionenaustauscher zweckmässig durch experimentell ermittelte Kenngrössen wie z.B. durch "Halbwertszeiten" charakterisiert wird.*

Diejenige Zeitspanne, in welcher die austauschende Ionenmenge zur Hälfte ausgetauscht ist, die sog. Halbwertszeit $t_{1/2}$, kann nur unter völlig gleichartigen Versuchsbedingungen als Vergleichsmass für verschiedene Ionenaustauschertypen dienen. Während $t_{1/2}$ bei der sog. Filmkinetik von den Rühr- oder Strömungsverhältnissen sowie von der Beladbarkeit des Ionenaustauschers und der Lösungskonzentration abhängt, spielt bei der sog. Gelkinetik allein die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Phase eine Rolle. Für die technische Projektierung ist es vorteilhafter, diejenige Zeitspanne $t_{9/10}$ für die zur Auswahl stehenden Typen zu ermitteln, nach der 90 Prozent der maximalen Beladbarkeit ausgenützt sind.

Man kann dann, um das kinetische Verhalten verschiedener Ionenaustauschersorten gegenüber der zu verarbeitenden Lösung abzuschätzen, den Diffusionskoeffizienten aus $t_{9/10}$ berechnen† und mit den auf gleiche Weise gemessenen oder tabellierten Diffusionskoeffizienten anderer Systeme, für die die Abmessung von Grossanlagen bekannt sind, vergleichen, woraus schliesslich eine mittlere Mindestverweilzeit resultiert, die unter gleichen Strömungs- oder Durchmischungsbedingungen für den

*Die Kinetik ist z.B. von KLAMER [2] u. Mitarb., in den Büchern von HELFFERICH [4] (S.237) und von GRIESSBACH [1] sowie von BECKER-BOOST [5] behandelt.

†Von BECKER-BOOST (s. ULLMANN [6]) wurde aus einer Gleichung von BOYD [7] für überwiegende Gelkinetik die Formel $D_e t_{9/10} = 0,042 d_A^2$ [cm²] abgeleitet, wobei der effektive Diffusionskoeffizient D_e in der festen Phase in [cm²/s] und der Korndurchmesser d_A in cm gemessen wird.

gewählten 90 prozentigen Umsatz im technischen Apparat notwendig ist.

Die Abb. 2 zeigt, wie der Diffusionskoeffizient

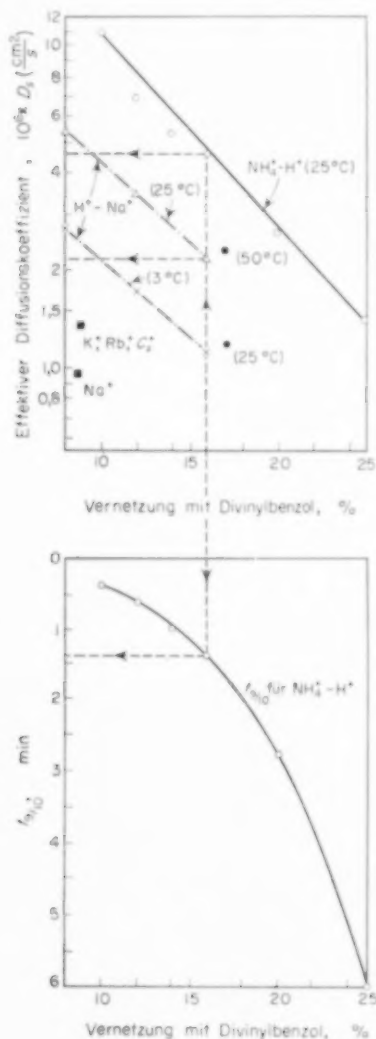


Abb. 2. Die effektiven Diffusionskoeffizienten innerhalb des Ionenaustauschers und die für 90 prozentigen Umsatz erforderliche Zeit in Systemen aus verschiedenen Lösungen und verschieden hoch vernetzten Polystyrolsulfonsäuren.

D_e aus $t_{1/2}$ bzw. $t_{9/10}$ nach Fussnote † auf Seite 6 mit $d_A = 0,8$ mm berechnet.

- NaCl nach PEPPER
- nach DICKEL
- × △ nach BOYD für $\text{Na}^+ - \text{H}^+$
- Versuche mit $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$

mit der Höhe der Vernetzung des Ionenaustauschers zusammenhängt und die erforderliche Verweilzeit festlegt. Ein mit 16 Prozent vernetzter Austauscher hat demnach im $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$ -Zyklus einen Diffusionskoeffizienten $D_e = 4,6 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$, was aus der gemessenen Umsetzungszeit $t_{9/10} = 81$ [sec] unter der Annahme, dass die Gelkinetik geschwindigkeitsbestimmend sei, berechnet wurde. Für eine ebenso hoch vernetzte Polystyrolsulfonsäure, die im $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -Zyklus verwendet wird, ergibt sich aus der oberen der gestrichelten Kurven vergleichsweise ein Diffusionskoeffizient $D_e = 2,2 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$, der also etwa halb so gross wie der beim $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$ -Austausch gemessene ist. Bei der Projektierung eines $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$ -Austauschapparates kann somit in erster Näherung die Hälfte der mittleren Verweilzeit, die bei bekannten technischen Filtern für den $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -Austausch einen 90 prozentigen Umsatz gewährleistet, angewandt werden.

3. DIE BERECHNUNG DER ERFORDERLICHEN IONENAUSTAUSCHERMENGE

(a) Die Beladungskurven

Die Menge V_A an Ionenaustauscher, die zur Reinigung einer vorgegebenen Lösungsmenge V_L von ihrer Ausgangskonzentration $C_{i,0}$ an der Ionensorte i auf die mittlere Endkonzentration \bar{c}_i erforderlich ist, ist der jeweils erreichten Beladung des Ionenaustauschers umgekehrt proportional:

$$V_A = \frac{V_L(C_{i,0} - \bar{c}_{i,E})}{c_{i,s}} \quad (4)$$

Die jeweilige Beladung $c_{i,s}$ des Ionenaustauschers mit der Ionensorte i ist ein Bruchteil der maximalen Beladbarkeit, der dem Beladungsgrad η_B gemäss Gleichung 2 entspricht und dessen Höchstwert unter den gegebenen Bedingungen als "effektive Beladbarkeit" bezeichnet wird, die einerseits durch die Qualität des Ionenaustauschers und seine Affinität zu der Ionensorte i , andererseits durch den Regeneriermittelaufwand und die Beladungsbedingungen gegeben ist. Der angebotenen Ionenmenge und damit der durchgesetzten Lösungsmenge ist die Beladung proportional.

Da einer jeden durchgesetzten Lösungsmenge V_L eine Konzentration der vergehenden Ionensorte,

die mit zunehmendem Durchsatz bei vielen Umsetzungen ansteigt, zugeordnet ist, wird nicht mit einer mittleren Konzentration $\bar{c}_{i,E}$ gerechnet, sondern mit der wirklichen "relativen Ablaufkonzentration" $c_{i,v}/C_{i,0}$ die nach dem Ablauf von V^* [m^3 Lösung/ m^3 Austauscher] noch in der Lösung vorliegt; die graphische Darstellung der Funktion $c_{i,v}/C_{i,0} = f(V^*)$ ergibt die sog. *Beladungskurven*. Wenn noch zur Vereinfachung der Index i , womit die Ionensorte i bezeichnet wird, weggelassen wird, ergibt sich:

$$c_s = C_0 \cdot V^* - C_0 \underbrace{\int_0^{V^*} \left(\frac{c_v}{C_0} \right) dV^*}_F \quad (5)$$

Die Beladung c_s eines Ionenaustauschers ist demnach umso höher, je stärker die Konzentration der Lösung ist, je mehr davon durchgesetzt wird und je kleiner der Wert F ist. Nach dem Durchsatz von V^*_{end} m^3 Lösung je m^3 Austauscher hat die Lösungskonzentration c_v praktisch ihren Ausgangswert C_0 und der Ionenaustauscher seine sog. effektive Beladbarkeit unter den gegebenen Bedingungen der Beladung sowie der vorhergehenden Regeneration erreicht.

Falls der Beladungsvorgang durch einen asymmetrischen Verlauf der Funktion $c_v/C_0 = f(V^*)$ beschrieben wird, kann die Beladungskurve auch in zwei Abschnitte aufgeteilt und jeder der beiden Kurvenäste für sich rechnerisch behandelt werden:*

$$c_s = C_0 \cdot V^*_{\text{end}} - C_0 \underbrace{\int_0^{V^*_{1/2}} \left(\frac{c_v}{C_0} \right)_1 dV^*}_{F_1} - C_0 \underbrace{\int_{V^*_{1/2}}^{V^*_{\text{end}}} \left(\frac{c_v}{C_0} \right)_2 dV^*}_{F_2} \quad (6)$$

*Nach einem Vorschlag des Verfassers wählt man als Teilabschnitte die Äste links und rechts von dem Halbwertspunkt ($V^*_{1/2}$; $c_v = \frac{1}{2}C_0$), da einerseits eine ganze Anzahl von asymmetrischen Kurven auf diese Weise beschrieben werden kann - ob rein zufällig oder theoretisch begründbar, bleibe dahingestellt - und da andererseits am Halbwertspunkt schon ein sehr grosser Bruchteil der Beladbarkeit ausgenutzt ist.

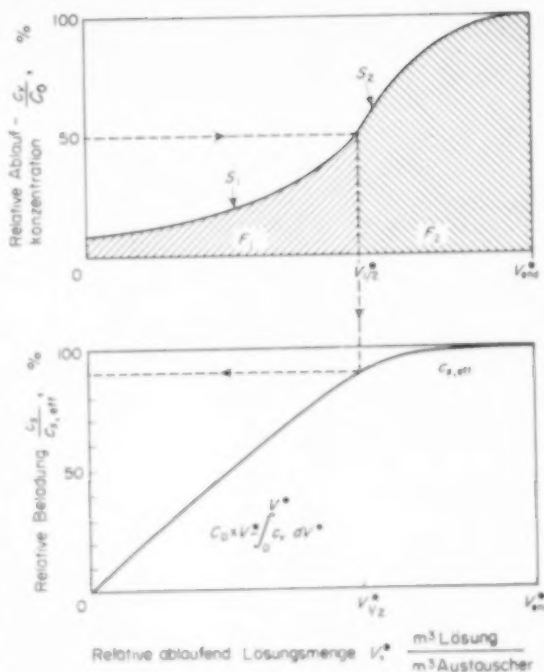


Abb. 3. Die graphische Ermittlung der relativen, auf die effektive Beladbarkeit bezogenen Beladung als Funktion der ablaufenden Lösungsmenge.

Die Abb. 3 zeigt, wie die "relative Beladung" ($c_s/c_{s,\text{eff}}$) (oder der Beladungsgrad η_B) mit der durchgesetzten relativen Lösungsmenge ansteigt, wobei selbst bei der hier dargestellten, flachen Beladungskurve am Halbwertspunkt ($V^*_{1/2}$; $c_v = \frac{1}{2}C_0$) etwa 90 Prozent der effektiven Beladbarkeit ausgenutzt sind.

Die Abb. 4 zeigt für eine und dieselbe Ionenaustauschersorte Beladungskurven, wie sie zum Beispiel einerseits für die Kesselspeisewasser-enthärtung (B), andererseits für den Ionenaustausch in einer stärker konzentrierten Metallsalzlösung (A) charakteristisch sind, sowie die nach dem entsprechenden Lösungsdurchsatz jeweils erreichte "relative Beladung" c_s in % der unter den gewählten Bedingungen nach dem Ablauf von V^*_{end} [m^3 Lösung/ m^3 Austauscher] überhaupt erreichbaren effektiven Beladbarkeit $c_{s,\text{eff}}$.

Die gewählte *Durchbruchkonzentration* $c_D/C_0 = 5\%$ wird beim Beispiel A schon nach 20 [m^3 Lösung/ m^3 Austauscher] überschritten, während beim Beispiel B mehr als die zehnfache Menge

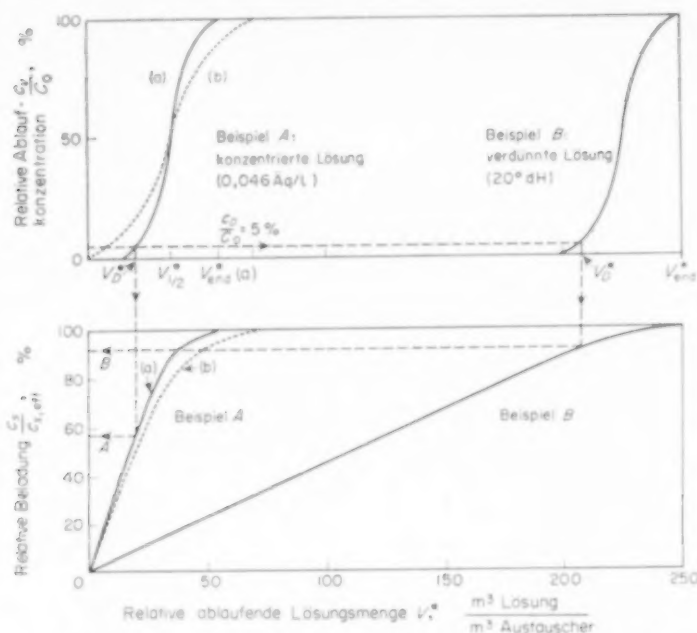


Abb. 4. Der Zusammenhang zwischen Beladungskurven und relativer Beladung für eine "verdünnte" sowie eine "konzentrierte" Lösung.

gereinigt werden kann*. Wie die Abb. 4 zeigt, sind am "Durchbruchspunkt" bei der konzentrierten Lösung mit steiler Kurve (a) nur 57,1 % der erreichbaren Beladbarkeit ausgenutzt, beim Enthärten von Kesselspeisewasser jedoch schon mehr als 90%. Bei einer flachen Beladungskurve (b) kann schliesslich von einem "Durchbruch" gar nicht mehr gesprochen werden.

Derartige Umsetzungen können also in einer einzigen durchströmten Ionenaustauschersäule nicht befriedigend durchgeführt werden, sondern zwei oder mehr Apparate, die von der Lösung nacheinander durchflossen werden, müssen hintereinandergeschaltet werden. Der im Lösungswege letzte Ionenaustauschapparat dient dazu, die geforderte Endreinheit der Lösung zu erzielen, während die zuerst geschaltete Austauschersäule möglichst hoch beladen werden soll, damit die Ionenaustauschermenge, die zur Bindung einer vorgegebenen Ionenmenge erforderlich ist und woraus sich die

*Kesselspeisewasser, das angen. 20° dH hat, muss im allgemeinen bis auf weniger als 0,1° dH ($c_D/C_0 = 0,5\%$) enthärtet werden, was nach Abb. 4 einer (verglichen mit $c_D/C_0 = 5\%$) nur unbedeutend geringeren Ablaufmenge V_D , die nicht eingezeichnet ist, entspricht.

Apparatedimension ergibt, so klein wie möglich ist und damit beim Regenerieren das Regeneriermittel gut ausgenutzt wird, gleichzeitig aber ein hochkonzentriertes, verwertbares Regenerat anfällt.

Um die Gleichungen 5 und 6 auch numerisch auswerten zu können, muss der Zusammenhang zwischen der relativen Ablaufkonzentration und der jeweils durchgesetzten Lösungsmenge bekannt sein.

(b) Die Ableitung der Grundgleichungen und einige spezielle Lösungen

SCHOENEMANN und HOFMANN [8] haben für verschiedene Gemischtphase-Reaktionen gezeigt, wie die entscheidenden Punkte einer jeden Projektierung mit Hilfe der technischen Reaktionskinetik im voraus erkannt werden können. Um die Umsatzverteilung über die radialen und axialen Zonen eines zylindrischen Festbett-Reaktors, in dem zum Beispiel ein aufgeschütteter, ruhender oder aufgewirbelter Ionenaustauscher mit einer durchströmenden Lösung reagiert, zu berechnen, müssen zunächst die Stoffbilanzgleichungen aufgestellt und dann nach Vereinfachungen, die aus mathema-

tischen Gründen notwendig sind, numerisch oder graphisch gelöst werden. Darüber hinaus kommt es entscheidend auf die effektive Verweilzeit der Lösung im Kornzwischenraum an, deren Einfluss beim Ionenaustausch jedoch bisher nur in vereinzelt Fällen eliminiert werden konnte. Nach SCHOENEMANN [9], HOFMANN [10], KÜCHLER und HORN [11] können Verweilzeitspektren für Reaktionen, die nach einer höheren als der 1. Ordnung ablaufen, nur in wenigen Fällen numerisch oder graphisch ermittelt werden, da die Mikrovorgänge in derartigen Systemen kompliziert sind und noch nicht ausreichend geklärt wurden.

Wenn daher die Konzentration einer "vergehenden" Ionensorte in einer Lösung, die aus einer Ionenaustauscherschicht abfließt, als Funktion der jeweils abgelaufenen Lösungsmenge berechnet werden soll, dann müssen die *theoretisch* aufgestellten Bilanzgleichungen gelöst und mit *empirisch* zu ermittelnden Faktoren, die die Verweilzeitverteilung berücksichtigen und von den Versuchsvariablen abhängen, kombiniert werden.

Da beim Ionenaustausch, der eine isotherme Umsetzung in flüssiger Phase darstellt, Energie- und Impulsbilanz immer erfüllt sind (HOFMANN [12]), lautet die Stoffbilanzgleichung

$$\frac{dc}{dt} = -\text{div}(V_L'c) - R + \text{div}(D \cdot \text{grad } c) \quad (7)$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Zu- und Abtransport der Ionen infolge Konvektion}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{Verbrauch an Ionen durch Ionenaust.}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{Zu- und Abtransport durch Diffusion}}$

Diese allgemeine Gleichung, die schon DAMKÖHLER [13] aufgestellt hat, kann für die Konzentrationsänderung innerhalb eines zylindrischen Festbettreaktors, der von einer Flüssigkeit durchströmt wird, in folgender Form dargestellt werden:*

$$w \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + D_L \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} = 0 \quad (8)$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Konzentrationsänderung in axialer Richtung durch Konvektion}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{Konzentr. änd. durch Ionenaustausch}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{Konz. änd. durch Zu- und Abdiffusion in axialer (z) und radialer (r) Richtung}}$

Die Konzentrationsänderung $\partial c / \partial \tau$ teilt sich auf

* r ist Radius der Ionenaustauschersäule, deren Längsachse mit z bezeichnet ist und die von der Flüssigkeit mit der linearen Geschwindigkeit w durchströmt wird; D_L ist der effective Diffusionskoeffizient oder Mischkoeffizient innerhalb der Lösung.

jede der beiden Phasen auf, was einer Änderung der *Beladung* des Ionenaustauschers $\partial c_s / \partial t$ einerseits und einer Änderung der Lösungskonzentration innerhalb des Kornzwischenraumes $\epsilon(\partial c / \partial t)$ entspricht. Da sich nach JOST [14] (S.70) die Lösungen der Gleichung (8) einerseits *mit* dem Glied für die Axialdiffusion $D_L(\partial^2 c / \partial z^2)$ und andererseits *ohne* diesen Ausdruck um den Faktor

$$\left[1 + \left(\frac{2D_L \cdot \xi_v}{r \cdot w} \right)^2 \right] \quad (9)$$

unterscheiden, wobei nach JOST nur die 1. Wurzel $\xi_1 = 2,405$ der Besselschen Funktion berücksichtigt zu werden braucht, so gibt der Ausdruck

$$23,1 \left(\frac{D_L}{r \cdot w} \right)^2 \ll 1 \quad (10)$$

die Bedingungen an, unter denen der Stofftransport durch die Axialdiffusion ("longitudinal diffusion") gegenüber demjenigen durch Strömung bzw. Konvektion vernachlässigt werden darf, was für die weitere mathematische Behandlung des Ionenaustausches entscheidend sein kann.

Die Bodensteinsche Kennzahl $B_o = \frac{w \cdot r}{D_L}$ in Gl. 10 inst für Kugelschüttungen, bezogen auf den Korndurchmesser, $B_o = 1,5$ (J. W. HIBY, Privatmitt.; vgl. H. HOFMANN, S. 193, Abb. 1 und 2), und bezogen auf eine 10 cm hohe Schüttungsschicht $B_o = 150$, so daß die Bedingung (10) erfüllt ist, was auch für die niedrigen Bodenstein-Zahlen, die von EBACH und WHITE und von CARBERRY und BRETTON gemessen wurden (s. Abb. 1 bei HOFMANN) zutrifft.

Der Ionentransport in *radialer* Richtung durch Diffusion kann, wie aus den Lösungen der Gleichung (8) abgeschätzt wurde, für *technische* Fälle ebenfalls gegenüber dem konvektiven Ionentransport vernachlässigt werden, da unter der Voraussetzung (vgl. JOST [14] S.67)

$$\exp\left(-\frac{\xi_v^2 \cdot D_L}{r^2 \cdot w} \cdot z\right) \rightarrow 1 \quad (11)$$

die Konzentration über den Säulenquerschnitt konstant ist. Für die oben genannten Beispiele hat z.B. mit $z = 50$ cm Längserstreckung der Ausdruck in Gleichung (11) den wert $1,3 \times 10^{-4}$, womit die e -Funktion praktisch = 1 wird.

Somit kann die Bilanzgleichung

$$w \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \left(\frac{\partial c_s}{\partial t} \right)_z + \epsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (12)$$

die mit Abb. 5 erläutert ist, aufgestellt werden:

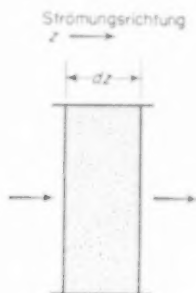


Abb. 5. Die Ionenbilanz in einer durchströmten Ionenaustauscherschicht.

Die Abnahme der Ionenmenge in einer Lösung, die ein Austausersäulen-Element $dV_A = 1 \cdot dz$ (Querschnitt = 1 gesetzt) durchströmt hat, wird durch eine Zunahme der Austauscher-Beladung und eine Konzentrationserhöhung in der Lösung, die sich im Kornzwischenraum befindet, ausgeglichen.

Zur Auswertung der Gleichung (12) muss einerseits eine kinetische Beziehung $c_s = f(t)$, andererseits das Phasengleichgewicht (z.B. der Verteilungskoeffizient $K_d = c_s/c$) experimentell ermittelt werden. Einige spezielle Lösungen der Differentialgleichung mit verschiedenen Rand- und Anfangsbedingungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Obwohl die in Tabelle 2 genannten Gleichungen, die in der Hauptsache erst im Laufe des vergangenen Jahrzehnts ausgearbeitet bzw. ergänzt wurden, sehr umfangreich und daher mühsam auszuwerten sind, beschreiben die damit berechneten Beladungskurven in vielen Fällen nur sehr ungenau oder gar nicht den im technischen Apparat beobachteten Verlauf.* Die entscheidenden Gesichtspunkte, die bei einer Projektierung beachtet werden müssen, sind daraus nur nach eingehender Analyse zu entnehmen. Abgesehen davon sind

*Die Anwendbarkeit der Gleichungen von GLUECKAUF [15] wurde von BECKER-BOOST [5] (S.532) diskutiert, wo auch ein Beispiel für die Auswertung der Gleichungen von BOYD [7] und THOMAS [17] sowie von GILLILAND und BADDOUR [18] erläutert ist.

auch einige der zur Anwendung dieser Gleichungen notwendigen Kenngrößen – insbesondere die Diffusionskoeffizienten D_L und D_S in jeder der beiden Phasen und die "Filmdicke" δ sowie der Geschwindigkeitskoeffizient k – einerseits schwierig zugänglich oder umständlich zu ermitteln, andererseits sind diese mit den Betriebsvariablen in komplexer Weise verknüpft. In keiner der Gleichungen Nr. 1 bis 4 ist schliesslich der Einfluss der Verteilung der Lösung über den Säulenquerschnitt, also des Verweilzeitspektrums, berücksichtigt.

(c) Vereinfachte, halbempirische Gleichungen für die Berechnung der relativen Ablaufkonzentration

Auf der Grundlage der Chromatographie haben KLAMER [2] und Mitarbeiter vereinfachte Gleichungen abgeleitet, mit deren Hilfe die Beladungskurven zum Beispiel für Wasserenthärtungsfilter genügend genau beschrieben werden können. Angewandt auf stärker konzentrierte Salzlösungen, die zu asymmetrischen Beladungskurven führen, zeigten diese Gleichungen eine schlechtere Übereinstimmung mit den Versuchswerten.

Durch eine Vereinfachung der Gleichung in Tab. 2, die eine der speziellen Lösungen der Gleichung (12) ist, können halbempirische Gleichungen aufgestellt werden, mit denen Beladungskurven verschiedener Form – auch solche, die unsymmetrisch sind – beschrieben werden können. Als charakteristische Grössen dienen einerseits die Beladbarkeit $c_{s,i}$ mit der betreffenden Ionensorte i , andererseits ein "effektiver Ionenübergangskoeffizient" k^* , der die Dimension [Volumen/Menge · Zeit] z.B. $[m^3/\text{Äq} \cdot h]$ hat und mit der mittleren "Verweilzeit" $\bar{\tau} = V_A/V'_L$ (z.B. $[m^3/(m^3/h)]$)* sowie der Ausgangskonzentration C_0 der

*Häufig wird mit der sog. Austauscher- oder Filterbelastung $V'_L/V_A [(m^3 \text{ Flüssigkeit/h})/(m^3 \text{ Austauscher})]$ bzw. der "Belastbarkeit" als Höchstwert gerechnet, was dem reziproken Wert der sog. Katalysatorbelastung $W/F [kg \text{ Katalysator}/(kg \text{ Durchsatz/h})]$ also (nach dem Sinn sowie der Dimension) der mittleren "Verweilzeit," die oft auf das Kornzwischenraum-Volumen ϵ bezogen wird, entspricht:

$$\bar{\tau} = \epsilon \cdot \frac{V_A}{V'_L} \text{ oder } = \frac{V_A}{V'_L}$$

Tabelle 2

Antor	Spezielle Lösung	Nr.	Gültigkeitsbereich	Abkürzungen
GLUECKAUF [15]	$\frac{c_v}{C_0} = \exp \left\{ -\frac{2\tau_w(K_e - 1)\Delta V}{[(c_v/C_0) + \epsilon](K_e H_L + H_S)} \right\}$	1a	$\frac{c_v}{C_0} \leq 1$	$\Delta V = \frac{c_v}{C_0} - \frac{V_L}{V_A} + \epsilon$ H _L , H _S siehe Text
	$\frac{c_v}{C_0} \approx \exp \left\{ -\frac{0,422(K_e - 1)\tau_w \Delta V}{[(c_v/C_0)(1/K_e) + 1,22K_e]l_{1,2}} \right\}$	1b		
SAMUELSON und SYLVAN [16]	$\frac{c_v}{C_0} = \frac{1}{4} \exp \left\{ 4B^2 \left[1 - \eta \left(\frac{B}{\sqrt{(c_v/C_0)}} \cdot \frac{\Delta V + 2V_L/V_A}{\sqrt{(V_L/V_A)}} \right) \right] \right\} +$ $+ \frac{1}{4} \left\{ 1 - \eta \left(\frac{B}{\sqrt{(c_v/C_0)}} \cdot \frac{\Delta V}{\sqrt{V_L/V_A}} \right) \right\}$	2	$\frac{c_v}{C_0} \geq \epsilon$	$B = \frac{1}{4} w \sqrt{\frac{\tau}{D_L \epsilon}}$
BOYD und MITARBEITER [7], THOMAS [17]	$\frac{c_v}{C_0} = + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\exp(-[u - u\sqrt{(V_L/V_A)(1/K_e)]^{1/2}})}{u^2 [(V_L/V_A)(1/K_e)] + 1 - \sqrt{(V_L/V_A)(1/K_e)}}$	3a	$\frac{V_b}{V_s} < \frac{c_v}{C_0}$	$u = \sqrt{\left(\frac{3D_L \tau^2}{r\delta} \right)}$ $\approx 0,83 \sqrt{(c_v/C_0)(\tau/h_1 a)}$
	$1 - \frac{c_v}{C_0} = \text{dito,}$ jedoch $(-)$ $(+)$	3b	$\frac{V_b}{V_s} > \frac{c_v}{C_0}$	
GILLILAND und BADDOUR [18]	$\frac{c_v}{C_0} = \frac{1}{1 + G^* \exp[k(K_e - 1)/K_e + C_0 \Delta V]}$	4a	$c_v < C_0$ $c_{2,1} < \sum c_0$	$\eta(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-f^2) df$ $\eta(x) = 1$, Ableit. $U = \sqrt{(k \mp C_0 V_L/V_A)}$ $P = \sqrt{(k \mp c_v/K_e)}$
	$G^* = \frac{\frac{1}{4} \left\{ 1 - \eta \left(\frac{U}{\sqrt{K_e}} - P \sqrt{K_e} \right) \right\} - \frac{\eta[(U/P) - P \sqrt{K_e}]}{4\sqrt{(UP)[1 + \sqrt{(UP/K_e)]}}}}{\frac{1}{4}(1 + \eta(U - P)) + \frac{\eta(U - P)}{4\sqrt{(UP)[1 + \sqrt{(UP/P)]}}}}$	4b		
BECKER-BOOST [19]	$\frac{c_v}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\beta_{1(2)} \Delta V)}$	5a	Index 1: von $\Delta V = c_v/C_0$ bis $\Delta V = 0$	$\beta_{1(2)} = C_0 \tau k^{*1(2)}$
	$\frac{c_v}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\beta_1 \Delta V)} \left(1 + \frac{1 - \exp(\beta_1 \Delta V)}{1 + \exp \beta_1} \right)$	5b	Index 2: von $\Delta V = 0$ bis $\Delta V = -\infty$	

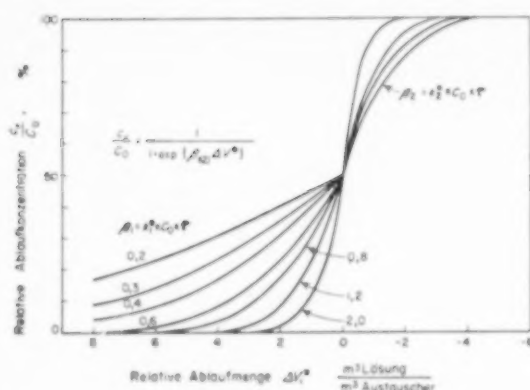


Abb. 6. Asymmetrische Beladungskurven, dimensionslos dargestellt nach Eliminierung der Beladbarkeit mit der kinetischen Kenngrösse β_1 bzw. β_2 als Parameter.

Lösung zu einer dimensionslosen "kinetischen Kenngrösse"

$$\beta = C_0 \bar{\tau} k^* \quad (13)$$

zusammengefasst werden kann. Die relative Ablaufkonzentration der "vergehenden" Ionensorte $c_{t,v}$, bezogen auf die Ausgangskonzentration $C_{t,0}$, wird zweckmässig als Funktion der relativen Ablaufmenge $V^* = V_L/V_A$ angegeben:

$$\frac{c_{t,v}}{C_{t,0}} = \frac{1}{1 + \exp\{\beta \cdot V^*\}} \quad (14)$$

Damit auch asymmetrische Beladungskurven behandelt werden können, wird die Kurve, die durch Gleichung (14) beschrieben wird, in ihre beiden Äste unterhalb und oberhalb von $c_{t,v} = \frac{1}{2} C_{t,0}$ aufgeteilt, von denen ein jeder durch einen effektiven Ionenübergangskoeffizienten k^*_1 bzw. k^*_2 die einem verschieden grossen Steigungsmass S_1 bzw. S_2 der Kurvenäste entsprechen, charakterisiert wird. Wenn man noch die Kurven statt auf den Nullpunkt $V^* = 0$ auf die sog. Halbwertsmenge $V^*_{1/2}$ bezieht, die der Lösungskonzentration $c_{t,v} = \frac{1}{2} C_{t,0}$ entspricht und bei symmetrischen Kurven den Wert $c_{s,eff}/C_0$ hat, und bei asymmetrischen Kurven je nach dem Grad der Asymmetrie um ein Korrekturglied f grösser oder kleiner ist, dann ist damit die Beladbarkeit $c_{s,eff}$ eliminiert und die Beladungskurven können unmittelbar miteinander verglichen werden, was in den Abb. 6 und Abb. 7 gezeigt ist. Als Abszisse ist $\Delta V^* = V^*_{1/2} - V^*$

gewählt. Die Höhe der effektiven Beladbarkeit, die noch von der Regeneration, die der Beladung vorangeht, abhängig ist, wirkt sich in dem Wert von

$$V^*_{1/2} = \frac{c_{s,eff}}{C_0} - f \quad (15)$$

aus, der wiederum die Länge der Kurvenäste (bzw. deren Ende) angibt, während das Steigungsmass $S_{1(2)}$ der Kurvenäste nach Differentiation der Gleichung (14) an der Stelle $\Delta V^* = 0$ (also $V^* = V^*_{1/2}$) den Wert $S_{1(2)} = \beta_{1(2)}/4$ hat.

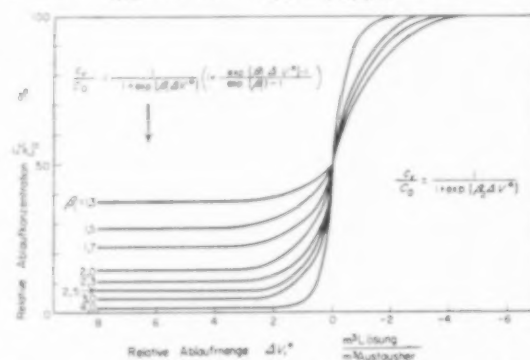


Abb. 7. Beladungskurven, bei denen zu Beginn des Ablaufes abszissenparallele Kurven vorliegen

In der Abb. 7 sind asymmetrische Kurven dargestellt, deren Äste unterhalb der Halbwertsmenge $V^*_{1/2}$ abszissenparallel sind, was durch ein empirisch gefundenes Korrekturglied berücksichtigt wird.

Die effektiven Ionenübergangskoeffizienten k^*_1 und k^*_2 werden aus den beiden Abschnitten der experimentell aufgenommenen Beladungskurven dadurch ermittelt, dass die Flächen unterhalb der Kurven ausgemessen und mit Hilfe der einerseits zwischen 0 u. $V^*_{1/2}$, andererseits zwischen $V^*_{1/2}$ und V^*_{end} integrierten Funktionen $c_{t,v}/C_{t,0} = f(V^*)$ in k^*_1 und k^*_2 umgerechnet werden, (siehe Abb. 3):

$$\frac{F_1}{C_0} = V^*_{1/2} - \frac{1}{\beta_1} \cdot \left[\frac{1 + \exp[\beta_1 V^*_{1/2}]}{2} \right] \quad (16)$$

$$\frac{F_2}{C_0} = (V^*_{end} - V^*_{1/2}) - \frac{1}{\beta_2} \times [\ln\{1 + \exp[\beta_2(V^*_{end} - V^*_{1/2})]\} + \ln 2] \quad (17)$$

Wenn die Beladungskurven für verschiedene

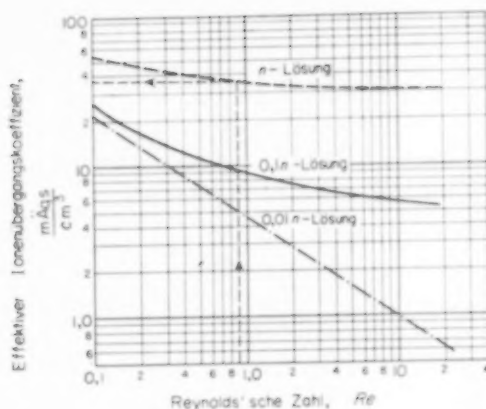


Abb. 8. Der reziproke Wert des "Ionenübergangskoeffizienten," abhängig von der Reynoldsschen Zahl bei verschiedener Lösungskonzentration.

Betriebsbedingungen, insbesondere für wechselnde Strömungsgeschwindigkeit und Ausgangskonzentration der Lösung, aufgestellt werden, dann ist auch die Abhängigkeit der Koeffizienten k^*_1 und k^*_2 von den genannten Parametern bekannt. Die Abb. 8 zeigt die reziproken Werte des "Stoffübergangskoeffizienten", wie sie von GILLILAND und BADDOUR [18] für einen $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -Zyklus an einem Polystyrolsulfonsäureaustauscher gemessen wurden, als Funktion der Reynoldsschen Zahl $Re = w \cdot d_A / \nu$ (d_A = Durchmesser der Ionenaustauscherkugeln) für Konzentrationen C_0 an NaCl von 0,01n, 0,1n und 1n, wobei der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration stark abnimmt.

(d) Die Berechnung der Ablaufkonzentration bei Hintereinanderschaltung mehrerer Apparate

Im Ablauf aus der Ionenaustauscherschicht I – gerechnet vom Eintritt der Lösung – ist die Konzentration

$$\left(\frac{c_v}{C_0}\right)^I = f^I(V^*), \text{ z.B. } \left(\frac{c_v}{C_0}\right)^I = \frac{1}{1 + \exp(\beta_1^I \cdot \Delta V^*)} \quad (18)$$

mit $\Delta V^* = V^*_{1/2} - V^*$ und $\beta_1^I = k^*_{1(2)} \cdot C_0^I \cdot \bar{\tau}$

enthalten, während im Ablauf aus einem dahintergeschalteten Apparat $(c_v/C_0)^{II} = f^{II}(V^*)$ ist, wobei z.B.

der Koeffizient β_1^I dem Zahlenwert β_1^{II} gleich oder verschieden davon sein kann. Da bei der technischen Aufgabe c_v^{II} auf C_0^I bezogen werden muss – die Berechnung des Aufwandes, der notwendig ist, um eine auf die Ausgangslösung bezogene Endreinheit c_v^{II} zu erzielen, ist die Projektierungsaufgabe – so wird die Gleichung 18 umgerechnet und liefert die gesuchte relative Endkonzentration

$$\frac{c_v^{II}}{C_0^I} = f^{II}(V^*) \cdot \frac{1}{V^*_{1/2}} \int_0^{V^*_{1/2}} \left(\frac{C_v}{C_0}\right)^I dV^* \quad (19)$$

die einer jeden abgelassenen Lösungsmenge entspricht. Nimmt man an, dass die Ablaufmenge $V^*_{1/2}$ aus dem I. Apparat gestapelt und mit mittlerer Konzentration C_0^{II} dem II. Apparat zugeleitet wird, so gilt z.B. für $V^*_{1/2} < V^*_{1/2}$ bei nicht absziszenparallelem Verlauf des ersten Teiles der Beladungskurve, der durch Gleichung (14) beschrieben sei:

$$\frac{c_v^{II}}{C_0^I} = \frac{1}{\beta_1^I V^*_{1/2} [1 + \exp\{\beta_1^{II}(V^*_{1/2} - V^*_1)\}]} \times \left\{ 1 + \ln \frac{1 + \exp\{\beta_1^I(V^*_{1/2} - V^*_1)\}}{1 + \exp(\beta_1^I \cdot V^*_{1/2})} \right\} \quad (20)$$

Falls $\exp \beta_1(V^*_{1/2} - V^*_1) \gg 1$ und $\beta_1^I = \beta_1^{II} = \beta_1 \neq f(C_0)$ sowie $c_{s,eff}^I = c_{s,eff}^{II} = c_{s,eff} \neq f(C_0)$ angenommen wird, so ergibt sich die vereinfachte Gleichung

$$\frac{c_v^{II}}{C_0^I} \approx \frac{1 - k_1 \cdot C_0^I V^*_1 \cdot \bar{\tau}}{k_1 \bar{\tau} \cdot c_{s,eff} [\exp\{k_1^I \cdot \bar{\tau} \cdot (2c_{s,eff} - C_0^I V^*_1)\} + 1]} \quad (21)$$

aus der bei bekannten Werten für k_1 , C_0 und $\bar{\tau}$, die durch die Arbeitsbedingungen während der Beladung gegeben sind, sowie mit Hilfe der effektiven Beladbarkeit $c_{s,eff}$, die entscheidend von der Menge des Regeneriermittels und der Art seiner Anwendung abhängt diejenige Ablaufmenge V^*_1 , während der c_v^{II}/C_0^I kleiner als der vorgeschriebene Wert ist, berechnet werden kann.

Für die auf die Ausgangskonzentration C_0^I bezogene Konzentration c_v^{II} der vergehenden Ionensorte im Ablauf aus dem n -ten Apparat wurde folgende Gleichung abgeleitet, wobei jeweils gleich grosse Ionenaustauschermengen in jedem der Apparate und freie Kornzwischenräume ϵ sowie

„Steigräume“ σ vorausgesetzt wurden:

$$\frac{c_v^n}{C_0^I} = \frac{f_n(V^*)}{V_1^{*(n-1)} - \{V_1^* \cdot V_A(\epsilon + \sigma)\}} \times \prod_{n=2}^{n-1} \int_0^{V_1^*} \left(\frac{c_v}{C_0} \right)_n dV^* \quad (22)$$

Die Anwendung dieser Gleichung setzt also die Kenntnis der statischen und kinetischen Kenngrößen voraus, die für die Aufstellung der Funktion $f_n(V^*)$ erforderlich sind. Dafür ist, falls die Ionenübergangskoeffizienten k^* und ihre Abhängigkeit von Lösungskonzentration und Beladungszustand des Ionenaustauschers nicht vorausberechnet werden können, eine Extrapolation der Zahlenwerte erforderlich.

Der Ausgangspunkt einer jeden Projektierung ist oft ein vorgeschriebener Wert für c_v^n/C_0^I wofür dann schliesslich die erreichbare Ablaufmenge V_1^* zu berechnen oder durch Probieren bzw. graphisches Auswerten der Gleichung 22 zu bestimmen ist. Die relative Ablaufmenge V_1^* wird dann mit der gegebenen Lösungsmenge V_L , die durchgesetzt werden muss, auf die erforderliche Ionenaustauschermenge $V_A = V_L/V_1^*$, die in jedem der hintereinandergeschalteten Apparate untergebracht werden muss, umgerechnet.

4. DIE KOSTEN FÜR DEN IONENAUSTAUSCH

Die gesamten Kosten für einen Ionenaustauschprozess summieren sich aus den Kosten für die Abschreibung der Apparatur, für das Regeneriermittel und für die Löhne, wenn die geringeren Beträge vernachlässigt werden, was ausführlich von MONET [20], im Buch von GRIESSBACH [1] sowie vom BECKER-BOOST [19] erläutert wurde. Daher soll hier nur die Methodik zur Ermittlung der Kosten erläutert werden:

Zuerst wird, was in Abschnitt 3 beschrieben ist, die erforderliche Menge an Ionenaustauscher berechnet. Die insgesamt erforderliche Menge, die auf mehrere hintereinander- oder parallelgeschaltete Apparate aufgeteilt werden kann, hängt von der Dauer eines einzelnen Zyklus, also auch von der Anzahl der täglich durchgeführten Zyklen ab, und zwar sind die Grösse der Apparatur und der Aufwand für ihre Amortisation umso geringer, je mehr Zyklen täglich durchgeführt werden, wobei

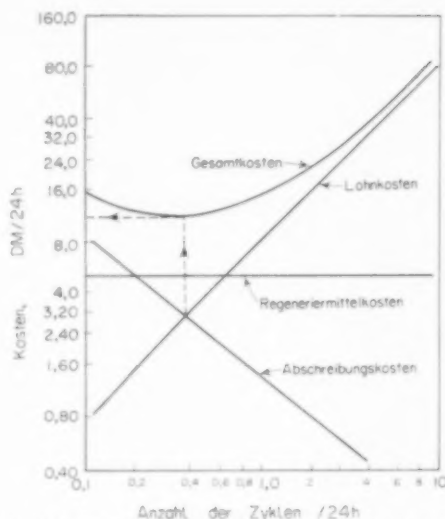


Abb. 9. Die gesamten und die Teilkosten für die Wasserenthärtung durch Ionenaustausch.

Beispiel: Enthärtung von 27 [m³/24 h] Speisewasser mit 76° dH an gesamtem Salzgehalt, wovon 74% Härtebildner sind, mit „Amberlite JR 120“ nach McGARVEY [21], Resthärte 1,7 dH, Regeneriermittelaufwand 80 [g NaCl/Liter Austauscher], „Filterbelastung“ ca. 20 [m³/m³h], Amortisation auf 10 Jahre berechnet, Lohnkosten ca. 8,40 [DM/h], Regeneriermittelposten ca. 100 [DM/t NaCl].

die Höchstzahl durch die Minstdauer der Regeneration gegeben ist. Dafür steigen allerdings die Kosten für die Löhne des Bedienungspersonals erheblich an. Da der Aufwand an Regeneriermittel durch den Zusammenhang zwischen Regeneriermittelaufwand und Beladbarkeit, wie z.B. in Abb. 1 dargestellt, gegeben ist, so sind auch die Regeneriermittelposten fixiert, und zwar hängen sie von der Anzahl der Zyklen nicht ab. Trägt man die einzelnen Kostenanteile über der Anzahl der täglich durchgeführten Zyklen auf, so ergibt sich eine Kurve für die gesamten Kosten des Ionenaustausches, die ein Minimum hat, das bei konstanten Regenerierkosten durch den Schnittpunkt der Kurven für die Kosten für Amortisation einerseits und für Löhne andererseits gegeben ist. Für das Beispiel der Wasserenthärtung zeigt die Abb. 9 die Kosten in [DM/24 h], die zwischen 0,1 und etwa 10 Zyklen pro Tag erwachsen.

Anmerkung—Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. SCHOENEMANN sowie den Herren Dr. H. HOFMANN und Dr. J. W. HIBY für klärende und anregende Diskussionen.

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

- C_0 = Gesamtkonzentration oder Ausgangskonzentration
 c = Konzentration in Lösungen von einzelnen Bestandteilen
 c_e = Beladung bzw. Beladbarkeit (Einzeldefinition siehe Tabelle 1)
 d_A = Durchmesser der Ionenaustauscherteilchen
 D_L = effektiver Diffusionskoeffizient, bzw. Mischkoeffizient
 F = Fläche unterhalb der Beladungskurve
 f = Korrekturglied in Gleichung 15
 H_L, H_A = Effektive Höhe eines theoretischen Bodens (nach Tab. 2)
 K_A = Verteilungskoeffizient einer Ionensorte zwischen Austauscher und Lösung
 k = Geschwindigkeits- oder Ionenübergangskoeffizient (effektiv-Wert k^*)
 R = Reaktionsgeschwindigkeit
 r = Radius der Ionenaustauscherschicht (= Innendurchmesser eines zylindrischen Reaktors)
 S = Steigungsmass der Beladungskurven
 t = Zeit ($t_{1/2}$ Halbwertszeit, $t_{9/10}$ Zeit, nach der 90% umgesetzt sind)
 V = Volumen (z.B. Schüttvolumen, Lösungsvolumen)
 V' = Durchsatz [Volumen/Zeit]
 V^* = Relative Lösungsmenge, die auf das Ionenaustauscher-Schüttvolumen bezogen ist (dimensionslos)
 ΔV^* = Relative Ablaufmenge nach Eliminierung der Beladbarkeit ($\Delta V^* = V_{1/2}^* - V^*$, wobei $V_{1/2}^*$ die Halbwertsmenge ist)

w = lineare Strömungsgeschwindigkeit, auf den Apparatequerschnitt bezogen
 z = Achse eines zylindrischen Reaktors in Strömungsrichtung der Lösung

Re = Reynoldssche Zahl ($Re = wd_A/\nu$)
 $^{\circ}dH$ = Anzahl der Deutschen Härtegrade ($1^{\circ}dH = 10 \text{ mg CaO/l}$)

$\beta_{1(2)}$ = dimensionslose kinetische Kenngrösse
 δ = Dicke des "Filmes," worauf der Ionenübergangswiderstand bezogen ist

ϵ = Kornzwischenraumvolumen
 ξ = Wurzel der Besselschen Funktion (z.B. $\xi_1 = 2,405$)

II = Produkt
 \bar{t} = mittlere Verweilzeit
 η = Wirkungsgrad oder Ausnützungsgrad (Tab. 1)

Die hochgestellten Zeichen (I, II . . . n) bezeichnen die Nummer des in einer Reihe geschalteten Apparates.

Übrige Indices

- 0 = Ausgangswert
 end = Endwert
 A = Ionenaustauscher
 D = "Durchbruch"
 i = Ionensorte
 s = auf feste Phase bezogen
 L = auf Lösung bezogen
 r = "vergehende" (abnehmende) Ionensorte
 1 = auf den Kurvenast links vom Halbwertspunkt bezogen
 2 = auf den Ast rechts davon bezogen

LITERATUR

- [1] GRIESSBACH R. *Austauschadsorption in Theorie und Praxis*, Akademie-Verlag, Berlin 1957.
- [2] KLAMER K., VAN KREVELEN D. W., LINSEN J. C. H. und VAN HEERDEN C. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **9** 1, 20.
- [3] LIST H. und TREGEL J. *Tech. Mitteilungen* 52 417.
- [4] HELFFERICH F. *Ionenaustauscher* Bd. I. Verlag Chemie 1959.
- [5] BECKER-BOOST E. *Chem. Ing. Tech.* 1956 **28** 411, 532.
- [6] ULLMANN'S *Encyklopädie der technischen Chemie* 3. Auflage, Bd. 8, S. 836. Foerst, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1957.
- [7] BOYD E. J. *Amer. Chem. Soc.* 1947 **69** 2818.
- [8] SCHOENEMANN K. und HOFMANN H. *Chem. Ing. Tech.* 1957 **29** 665.
- [9] SCHOENEMANN K. *Dechema Monogr.* 1957 **29** 165.
- [10] HOFMANN H. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **8** 113.
- [11] HORN H. und KÜCHLER L. *Chem.-Ing. Tech.* 1959 **31** 1.
- [12] HOFMANN H., dieses Symposium, S. 193.
- [13] DAMKÖHLER G. *Z. Elektrochem.* 1936 **42** 846.
- [14] JOST W. *Diffusion*, Steinkopf, Darmstadt 1957.
- [15] GLUECKAUF E. *Symp. Soc. Chem. Ind.* S. London 1954.
- [16] SAMUELSON O. und SYLVAN PER, referiert bei GRIESSBACH [1], S. 174.
- [17] THOMAS H. C. J. *Amer. Chem. Soc.* 1944 **66** 1664.
- [18] GILLILAND E. R. und BADDOUR R. F. *Industr. Engng. Chem.* 1953 **45** 330.
- [19] BECKER-BOOST E. Dissertation Darmstadt.
- [20] MONET G. *Chem. Engng.* März 1950 106.
- [21] MCGARVEY F. X. *Chem. Engng.* Dez 1957 255.
- [22] DICKEL G. und MAYER A. *Z. Elektrochem.* 1953 **57** 901.

DISCUSSION

Professor VERMEULEN: In my view, Mr. Becker-Boost's summary of the primary factors in design of ion-exchange apparatus is most comprehensive, clear, and authoritative. As he indicated, the shape of concentration-history (or breakthrough) curve is one of the major factors. His method of fitting and predicting such curves is a simple and rapid one. However, other graphical methods are available, which are equally rapid and may be more accurate in certain applications.

These methods are both based on defining an equilibrium parameter (r) analogous to a relative volatility, and assuming that a constant average value holds throughout any one run. A few laboratory experiments will indicate what value of r applies in any given run. As a first approximation, the equilibrium parameter will be given by the ratio k_2^*/k_1^* in terms of Becker-Boost's variables; its general definition [1] is

$$r = \frac{c(c_{s,et} - c_s)}{c_s(C_0 - c)}$$

Two other dimensionless variables also need to be defined. One of these, analogous to β as used by Becker-Boost, is the NTU ("Austauschzahl"), N ; this parameter can often be estimated from general mass-transfer correlations. The second is a throughput ratio (Z) proportional to the time elapsed, or to the volume of fluid passed through the column; essentially,

$$Z = \frac{V}{V_{st}} \approx \frac{V}{V_{1/2}}$$

The methods which utilize these parameters are based on the results of Thomas [2], for which Gilliland and Baddour have given an alternate expression.

In my experience, the breakthrough curves can be reconstructed from a knowledge of only five Z values, those for $c/C_0 = 0.01, 0.1, 0.5, 0.9$, and 0.99 . The Thomas equation has been evaluated on a digital computer, the complete curves tabulated [3] and plotted [4] at different r values, and cross-plots prepared which allow interpolation to any r . Fig. 1-4 and 5 (using the kinetic case, in the latter) show such cross-plots.

The other method [5] applies not only to the Thomas model, but also to certain other limiting cases where individual mass-transfer resistances can be identical as being rate-controlling. First, the Z value at the midpoint is located from Fig. 5, since this is not always exactly unity. Next, the midpoint slope of the breakthrough curve is determined from Fig. 6, as a function of r , N , and the mechanism. Finally, the midpoint slope is extended into a full curve according to a model shape for the breakthrough curve, as given in Fig. 7, which again depends upon r and the applicable mechanism,

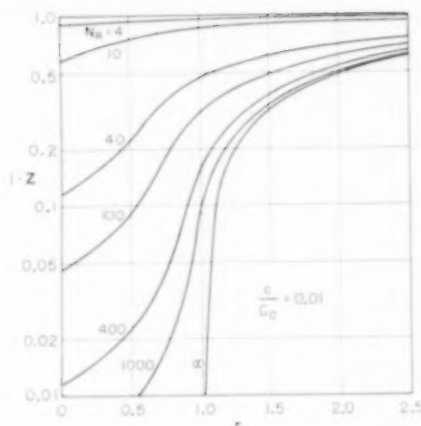


FIG. 1.

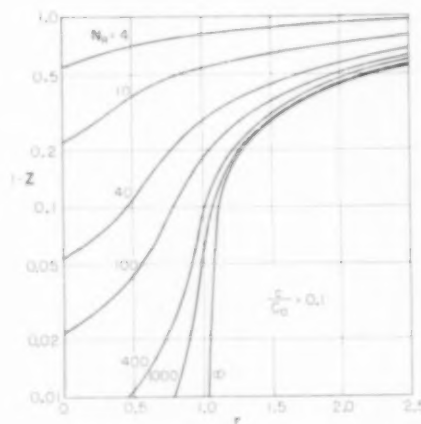


FIG. 2.

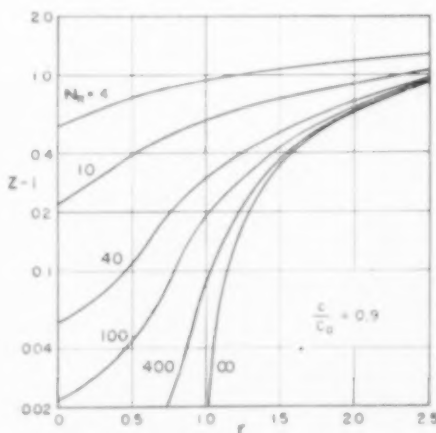


FIG. 3.

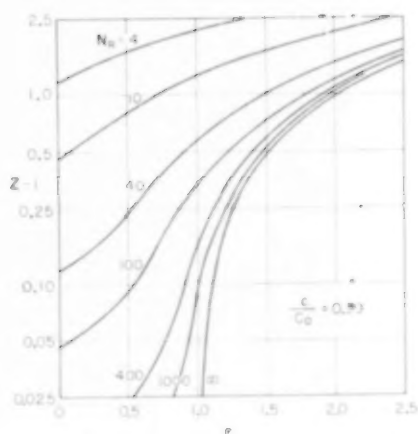


FIG. 4.

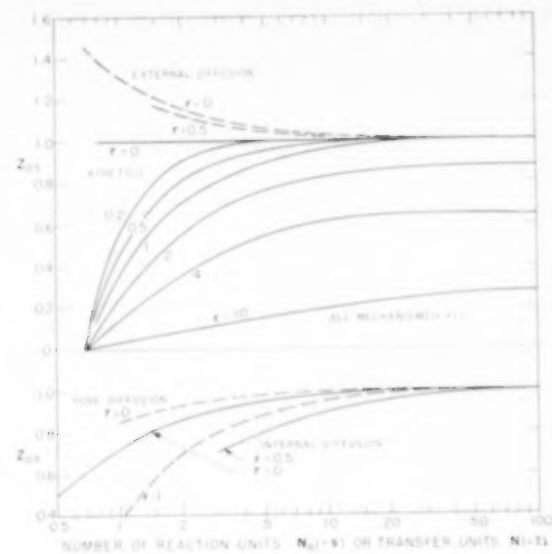


FIG. 5.

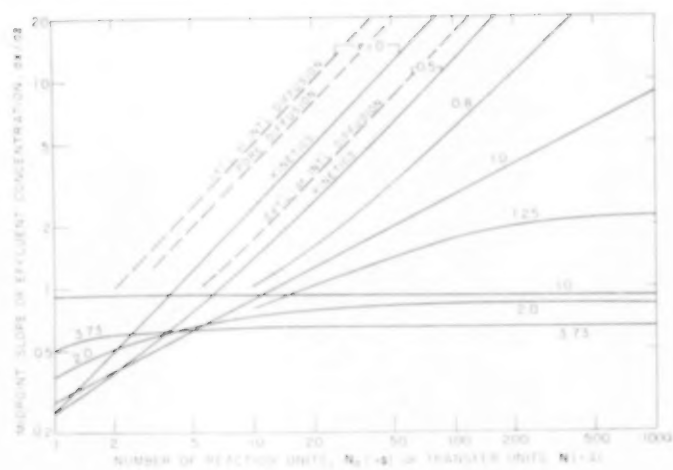


FIG. 6.

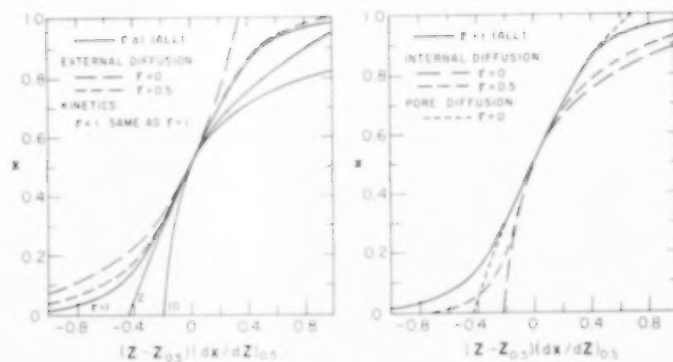


FIG. 7.

Dipl. Chem. BECKER-BOOST: Nach der Methode 1 von Vermeulen wird eine Gleichung zugrunde gelegt, wie sie in Tabelle 2 unter Nr. 3 und Nr. 4 aufgeführt ist. Das Auswerten der Exponential- oder Fehlerfunktion wird durch graphische Darstellungen erleichtert. Hierbei ist stets vorausgesetzt, dass die Gleichgewichtskoeffizienten als Funktion der Lösungskonzentration bekannt sind und dass der Diffusionskoeffizient in der Lösung unabhängig von der Konzentration ist. Abgesehen davon, dass dies nur in idealisierten Fällen zutrifft, kann die c_s/c_0 -Kurve nur für bekannte NTU-Werte genügend genau dargestellt werden. In konzentrierten Lösungen ist der dimensionslose Gleichgewichtsparameter r nicht mehr konzentrationsunabhängig und es spielt ausserdem die adsorptive Beladbarkeit eine Rolle.

Bei der Methode 2 wird vorausgesetzt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus bekannt sei. Hierbei wird das Steigungsmass als Funktion vom Gleichgewicht und der Zahl der Übertragungseinheiten N experimentell ermittelt. Das Problem ist dann aber, die Höhe der Übertragungseinheit zu bestimmen. Das früher von Hiester u. Vermeulen veröffentlichte Diagramm, dessen Anwendbarkeit ich in der unter [5] zitierten Arbeit diskutiert habe, erfordert wiederum die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten in jeder der beiden Phasen.

Nach meiner Erfahrung ist das Ablesen des Steigungsmasses an der Stelle $c/C_0 = \frac{1}{2}$ nicht so genau, wie das

Planimetrieren der Flächen unterhalb der Beladungskurven. Allerdings setzt das wiederum voraus, dass eine explizite Beziehung zwischen der Grösse dieser Fläche und der kinetischen Kenngrösse β bekannt ist. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren ist besonders einfach in der Praxis durchzuführen, wenn man sich die Darstellungen — Abb. 6 und 7 — auf Transparentpapier anfertigt und die experimentell aufgenommene Kurve damit abdeckt, so dass unmittelbar der Wert von β abgelesen werden kann, der dann in Beziehung zu den Bedingungen (wie Strömungsgeschwindigkeit), unter denen die betreffende Kurve erhalten wurde, gesetzt wird.

REFERENCES

- [1] VERMEULEN T., *Advanc. Chem. Engng.* 1958 **2** 147.
- [2] THOMAS H. C., *J. Amer. Chem. Soc.* 1944 **66** 1664.
- [3] OPLER A. and HIESTER N. K., *Tables for Predicting the Performance of Fixed-Bed Ion Exchange*. Stanford Research Institute, Menlo Park, California 1954.
- [4] HIESTER N. K. and VERMEULEN T., *Chem. Engng. Progr.* 1952 **48** 505.
- [5] VERMEULEN T. and HIESTER N. K., *Chem. Engng. Progr. Symposium Series No. 24*, 1959 **55** 61.

VOL.
14
1961

SESSION K
REACTIONS INVOLVING CONTACT BETWEEN
FLUID AND SOLID (3)

Chairman : Prof. Dr. Ir. J. C. VLUGTER

Secretary : Ir. D. Th. A. HUIBERS

VOL.
14
1961

K1. Gas-solid reactions: applications in uranium processing

A. R. COOPER and J. E. LLOYD

United Kingdom Atomic Energy Authority, Development and Engineering Group, Preston

Abstract—The reactions



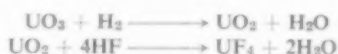
are important steps in the production of uranium metal and uranium hexafluoride. The rate of these reactions has been shown to be determined by the structure of the solid surface which in turn is modified by the progress of the reactions. The thermal damage phenomena which have been observed are of greater significance in this type of heterogeneous reaction than in the more general fields of combustion and catalysis. They influence the choice, design and operation of an "ideal" reactor system for the production of UF_4 ; this paper discusses these aspects of the chemical engineering of the "Dryway" reactions.

Résumé—Des étapes importantes pour la production d'uranium métallique et hexafluorure d'uranium, sont les réactions



On a montré que les taux des réactions ont été fixés par la structure de la surface de la poudre, qui est modifiée tours à tours par le cours des réactions. Les phénomènes des dommages thermiques, qu'on a remarqués, sont de plus grande importance dans ce type de réaction hétérogène, que dans les champs généraux de combustion et catalyse. Ils influent sur le choix, le dessin et l'opération du système "idéale" des réactions pour la production de UF_4 ; ce rapport discute ces aspects des réactions "Dryway," du point de vue de l'ingénieur-chimiste.

Zusammenfassung—Wichtige Stufen für die Ausbildung des Uranmetalls und Uranhexafluorids sind die Reaktionen



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Bildung der Fläche des Pulvers, die vom Verlauf der Reaktionen umgeändert wird, bestimmt. Bedeutender bei diesem heterogenen Reaktionsbild als bei den bekannteren Gebiet der Verbrennung und Katalyse, ist das Phänomen des bemerkten thermischen Schadens. Es beeinflusst die Wahl, den Entwurf und den Betrieb eines UF_4 herstellenden "ideales" Reaktionssystems; dieses Bericht bespricht die "Dryway" Reaktionen vom Gesichtspunkt des technischen Chemikers.

I. INTRODUCTION

URANIUM tetrafluoride is a key intermediate in the production of nuclear fuels; it is the normal starting point for the production of uranium metal and of uranium hexafluoride. Fig. 1 summarizes the possible chemical routes to UF_4 from the pure uranyl nitrate solution which is the product of the solvent extraction process conventionally used to refine the crude ore concentrate dissolver liquors.

Cursory examination of these flowsheets suggests that the route involving thermal decomposition of the nitrate (Fig. 1a) offers the greatest process economy, followed, perhaps, by that involving prior precipitation of ammonium diuranate (Fig. 1b). This conclusion is largely supported by industrial practice for these routes have been favoured for the large-scale production of UF_4 . Table 1 lists some physical properties of the uranium

compounds involved in the series of gas-solid reactions sometimes referred to as the Dryway process (Figs. 1a and 1b).

Translation of the process chemistry of these routes into a chemical plant involves two principle reaction steps:

- (i) The generation of the solid phase.
- (ii) The reaction of this solid phase with the relevant gases.

In the development of these operations a number of problems have been encountered which are of interest to the subject of chemical reaction engineering and which are not commonly of significance in more general fields of catalysis and combustion. The object of this paper is to introduce current knowledge of the influence of process variables

upon the reaction mechanisms, to record some experiences in this field, and thereby to indicate the requirements of the "ideal" reactor system for UF_4 production. No attempt is made at this juncture to define quantitatively the design of such a system.

The economic incentives to optimize this process are those fundamental to all chemical plants and the only exceptional features of UF_4 manufacture are the extreme corrosiveness of $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ mixtures under certain conditions and the high degree of purity and conversion to UF_4 required. Impurities cannot be tolerated on the grounds of neutron economy in the nuclear reactor. The completion of the conversion of UO_2 to UF_4 is important if further fluorination to UF_6 is envisaged because

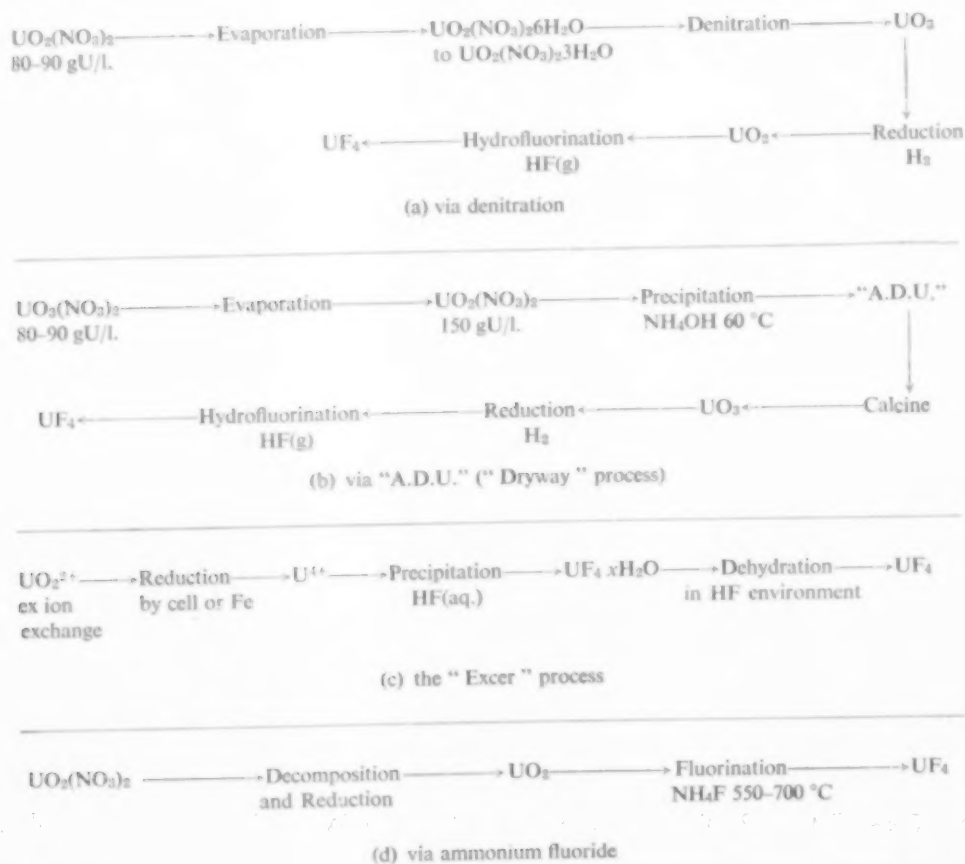


FIG. 1. Routes to UF_4 .

Table 1. Properties of Compounds in the Dryway Reactions

1. Uranyl Nitrate Hexahydrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Freezing point	78 °C
Boiling point	124 °C at atmos. pres.
Density	2.47 g/cm ³
Viscosity	1.55 cS at 100 °C
Decomposition begins at	60 °C
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ decomposes at	200 °C
Equation	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 + x\text{H}_2\text{O}$
ΔH for the decomposition	+136 kcal/mole at 300 °C
($x = 6$)	
2. Uranium Trioxide UO_3	
Structure	Orthorhombic or monoclinic
Crystal density	8.0 g/cm ³
Melting point	Decomposes to U_2O_8 at temperatures above 600 °C
Reduction with hydrogen,	
Equation $\text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
ΔH for this reaction	-24 kcal/mole
Activation energy	25-30 kcal/mole
3. Uranium Dioxide UO_2	
Structure	f.c.c.
Crystal density	11.0 g/cm ³
Melting point	approx. 2800 °C
Reaction with hydrogen fluoride	
Equation $\text{UO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
ΔH for this reaction	-43 kcal/mole
Activation energy	10 kcal/mole
4. Uranium Tetrafluoride UF_4	
Structure	Monoclinic
Crystal density	6.7 g/cm ³
Melting point	960 °C

of the relatively greater cost of fluorine as the element compared with that as HF. In the case of reduction to metal, residual UO_2 and/or UO_2F_2 resulting from incomplete reduction of U^{VI} to U^{IV} influence the efficiency of the process and the quality of the product. The reduction of UF_4 by magnesium, which is the preferred route, is favoured by a dense UF_4 .

2. THE LIMITATIONS AND TECHNIQUES

In all this work it is difficult if not impossible to isolate any stage or even process variable and discuss it out of the context of the reaction sequence. The final criterion must be the rate and degree of conversion of UO_2 to UF_4 - the "reactivity" of UO_2 . Since these quantities are themselves in-

fluenced by the conditions of hydrofluorination they must be clearly defined if strict comparisons are to be made. Particularly in respect of equipment used to study the reactions such precise definition between various experimentalists is unlikely to be achieved. Equally an exhaustive and rigorous investigation of the whole topic would be an enormous undertaking for any one team. Consequently any correlation of results from various sources is suspect because of this imprecision and any conclusions suffer similarly.

The basic tool used in these studies is the thermobalance in which small quantities (0.5-5.0 g) of the solid are reacted in contact with a large excess of the gaseous reactant.

As the greater part of the work has been carried out with the object of defining process design and operating conditions the basic studies referred to above have largely formed a background to more *ad hoc* laboratory studies. These have been generally performed in equipment designed to simulate the chosen reactor systems; for example small-scale fluidized bed reactors (3 in. in diameter) have played a large part in the development of the application of the fluid-solids technique to the Dryway process. Information obtained in this way suffers from the limitation imposed by the lack of knowledge of the behaviour of such systems especially in respect to the influence of scaling-up the process.

Measurements which have proved of value are surface area as measured by a standard gas absorption technique and various solids densities. Of these it is obvious that helium and mercury densities together with mercury porosimetry would give very valuable information on the nature of the solid structure. Unfortunately these quantities are less readily determined than the simple tap density which has been measured by the majority of investigators. More refined techniques of studying solid structure, for example, X-ray crystallography have not so far revealed sufficient information to justify an extensive study though undoubtedly this would ultimately prove of value.

3. THE GENERATION OF THE SOLID PHASE

Examination of Fig. 1 will show that basically the purpose of this stage is to produce the intermediate compound UO_3 . However, as a result of

Table 2. Properties and rates of reduction and hydrofluorination of various materials

Source of UO_3	UO_3				UO_3				UF_4																			
	SO_4^{2-} content (p.p.m.)	Tap density (g/cm^3)	Surface area (m^2/g)	Temperature of reduction ($^{\circ}\text{C}$)	% Conversion after (min)				Temp. of reduction ($^{\circ}\text{C}$)	Tap density (g/cm^3)	Surface area (m^2/g)	Temp. of Hydro-fluorination ($^{\circ}\text{C}$)	% Conversion after (h)				Tap density (g/cm^3)	Surface area (m^2/g)										
From A.D.U.	0	1.7	10.3	500	15	30	45	60	90	120	700	11.0	700	2.2	0.5	1	2	4	8	16	2.2	4.26						
				600	—	55	—	65	—	80													100	—	—	—	2.3	2.56
				700	—	82	—	89	—	97													100	—	—	—	3.3	0.22
Laboratory pot denitrated UO_3	0	3.8	0.83	500	—	17	—	46	—	85	700	1.57	700	3.0	48	55	63	—	—	3.0	0.47							
				600	—	81	—	90	—	98												62	69	78	3.1	0.36		
				700	—	53	—	77	—	91												81	93	100	3.2	0.22		
U.K.A.E.A. fluid-bed UO_3	0	4.5	0.08	525	—	—	—	—	—	—	525	1.4	450	4.2	50	63	73	—	—	—	—							
				450	7	9	11	17	22	28												3.5	300	3.7	0.29			
				500	11	21	29	43	80	96												3.2	400	3.8	0.23			
	1000	4.2	0.15	550	28	76	99	100	—	—	550	2.1	550	3.6	85	95	98	—	—	—	—							
				600	100	1.9	500	87	96	99												0.24						
				—	—	550	86	96	99	0.10																		
	3000	3.8	1.4	525	—	—	—	—	—	—	525	6.9	450	3.2	—	—	—	—	—	—	—							
				500	—	—	—	—	—	—												—	—	—	—	—	—	
				550	—	—	—	—	—	—												—	—	—	—	—	—	
	5000	3.8	1.5	525	—	—	—	—	—	—	525	8.2	450	3.4	—	—	—	—	—	—	—							
				500	—	—	—	—	—	—												—	—	—	—	—	—	
	Hydrated 1000	2.6	3.0	550	—	—	—	—	—	—	—	550	4.3	450	3.2	—	—	—	—	—	—	—						
—				—	—	—	—	—	—	—	—												—	—	—	—		

[illegible]

the conditions of preparation some lower oxides (generally U_3O_8) in the continuous series of oxides from UO_3 to UO_2 may be produced.

3.1. By precipitation

The greater part of the available experimental data concerns the precipitate formed on addition of ammonia to uranyl nitrate solution. This is somewhat loosely referred to as ammonium diuranate ("A.D.U.") though the stated constitution of this compound $[(NH_4)_2U_2O_7]$ is not certain. It might be expected that the conditions of precipitation would greatly influence the character of the solid produced as the rates of the competing mechanisms of nucleation and crystal growth are changed. There is evidence that this does occur as revealed by variations in the settling rates of the precipitate, though LISTER and GILLIES [1] did not find this reflected in the surface area, reduction and hydrofluorination characteristics of the A.D.U.; Table 2 summarizes the data of LISTER and GILLIES. This indicates some correlation between tap density and surface area of the A.D.U. and UO_3 which may be retained throughout the reaction sequence. It shows clearly the increase in surface area accompanying the reduction and the greater decrease on hydrofluorination both associated with the decrease and increase respectively of the crystal volumes. The influence of temperature of hydrofluorination is also shown: the most probable mechanism for this effect, namely sintering of the surface, is discussed in detail below.

3.2. By thermal decomposition

The decomposition of concentrated uranyl nitrate (Fig. 2) is a difficult operation to carry out on a large scale because of the consistency changes which accompany the transition from inviscid liquor to solid and the fact that while this is occurring large quantities of heat have to be supplied to maintain the decomposition. In the batch "pot-denitration" (Fig. 2a) considerable variation in the character of the product has been experienced [2] and this has led to operational difficulties in the subsequent reduction and hydrofluorination. It seems most likely that inconsistency results from temperature, time and concentration variations

encountered in the pot reactor. To attempt to reduce this variability a rigorous operating routine is defined but even so random differences are still encountered. Effort therefore has been devoted to the development of continuous processes (Fig. 2b and 2c). The product of the pot denitrator (Fig. 2a)

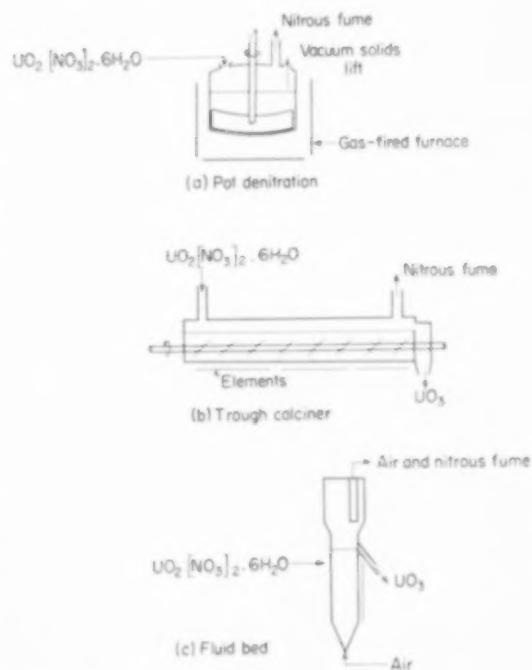


FIG. 2. Denitration reactors.

and the Hanford trough calciner (Fig. 2b) might be expected to be similar in view of the mechanical breakdown induced by the agitator. Some information on these materials is available and is summarized in Table 2. LISTER and GILLIES [1] also studied UO_3 prepared in a similar way and this data is also given.

An elegant technique has been developed both by U.S.A.E.C. contractors [2, 3] and by U.K.A.E.A. [4] in which the uranyl nitrate solution is atomized within a bed of UO_3 fluidized by air (Fig. 2c). The difficult liquid/solid transition is carried out rapidly and heat readily supplied to the system. A free-flowing powder ideally suited for fluidization

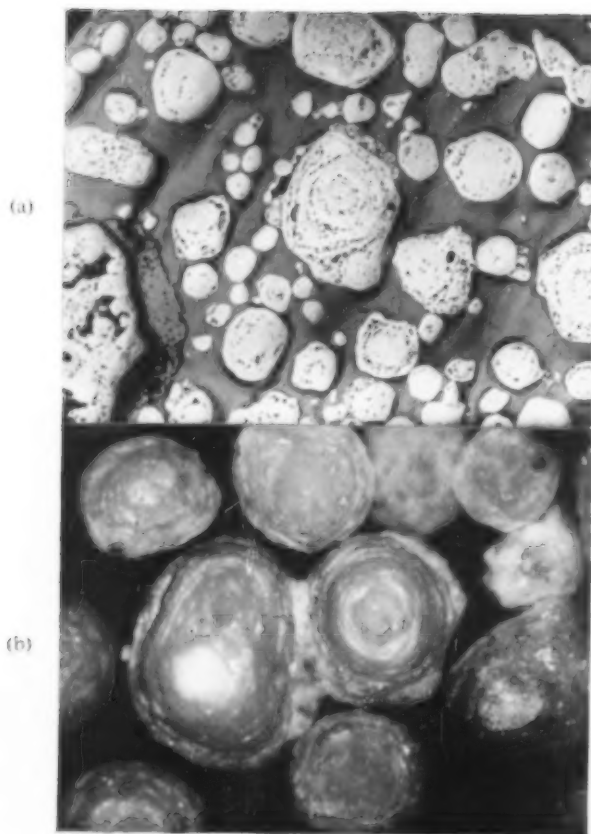


FIG. 3(a) UO_2 section—non-polarized light.

FIG. 3(b) UO_2 section—polarized light.

VOL.
14
1961

and solids-handling operation is produced by this technique. The relevant data is recorded in Table 2.

3.3. Mechanisms

Reference to Table 2 shows that the three main sources of UO_3 differ considerably in their characteristics, e.g. surface areas of orders of magnitude 10, 1.0 and 0.1 m^2/g *ex A.D.U.*, pot denitration and fluid-bed denitration, and tap densities ranging from 1.7 to 4.6 g/cm^3 . Clearly these differences originate from the formation mechanism occurring in the reactors and of course have a very great influence on the subsequent behaviour of the solids.

The conditions of precipitation normally used in the production of A.D.U. tend to favour nucleation rather than crystal growth and accordingly would be expected to yield loosely-knit small crystals; the degree of agglomeration is dependent upon flocculation during precipitation and mechanical consolidation during settling, filtration and drying. The tap densities and surface area reported support this view.

Because of heat transfer limitations the rate of crystallization in the pot denitration process must be slow giving opportunity for crystal growth. The shear resulting from agitation limits this growth, fractures the crystals and disrupts agglomerates. The extent of these mechanisms is dependent upon the efficacy of the agitator which is responsible both for the mechanical effects and for heat transfer into the body of the mass in the reactor.

The mechanisms involved in the development of the solid in the fluidized-bed denitration process appear to be:

- (i) The drying and decomposition of single droplets from the spray to form discrete particles.
- (ii) The coating of existing particles by liquid droplets.
- (iii) The cohesion of several particles caused by collision with a liquid droplet to form an aggregate of particles.

These formative processes are opposed by:

- (iv) Attrition of discrete particles.
- (v) Breakdown of agglomerates.

Location of atomizer, gas velocities and gas distribution influence (iv) and (v), and there are

indications that liquor concentration is the most significant factor controlling the formation of particles. This is understandable: the surface decomposition of a droplet of uranyl nitrate introduced into the fluid-bed must be very rapid if discrete particles are to exist at all. It appears that surface solidification occurs immediately leaving the core to decompose at a much slower rate limited by heat and mass transfer through the shell. The escape of gases from the core could conceivably be accompanied by material transport to the surface leading to consolidation of the shell and an "empty" core; such a phenomenon has been observed in spray-drying. There is evidence of this behaviour; Fig. 3 indicates the existence of layers and a fissured core in solid produced in the fluid-bed. A close-cut size fraction of such UO_3 as produced gives a surface area of 0.09 m^2/g . A similar size range produced by lightly crushing larger particles gives a value of 0.5 m^2/g demonstrating the existence of a more porous core. Thermobalance plots of the reduction of such UO_3 are sigmoidal in shape (Fig. 4), the reaction accelerating as conversion proceeds. The existence of a less reactive shell is one possible explanation for this observation. Doubling the concentration of uranyl nitrate in the liquor and increasing the feed rate to the reactor produced a surface area of 0.3 m^2/g which was increased only two-fold on crushing [5]. Examination of the solid shows that the skin and layer effects have been replaced by a more open structure. As the concentration is increased the amount of heat to be removed to cause precipitation is decreased and so decomposition proceeds more rapidly and possibly throughout the particle. The evolution of the nitrous gases tends to "blow-up" the particles and so produce the coke-like structure. In both cases the surface area of the fine particles increase to a greater extent on crushing than that of the larger particles and these increases are considerably greater than would be expected from the simple increase in geometrical surface on reducing the size.

Yet another facet of the denitration process of considerable importance is the very marked effect of small quantities of some additives to the uranyl nitrate, in particular the sulphate ion. Thus

Table 3 gives some idea of the effect:

Table 3

SO ₄ ²⁻ content (p.p.m. U basis)	UO ₃ surface (m ² /g)	Tap density (g/cm ³)	UO ₃ surface (m ² /g)
[6] 90	0.077	3.5-4.0	1.4
1000	0.150	3.5-4.0	3.9
3000	1.4	4.0-4.3	6.9
5000	1.5	4.3-4.6	8.2
[5] 800	0.1-0.2	—	1.4
1150	0.1-0.2	—	3.0
1400	0.1-0.2	—	4.4

At the same time it was found that the mean particle size of the powders increased with increasing SO₄²⁻ content. Uranyl sulphate has a higher decomposition temperature than uranyl nitrate (above the temperature of operation of the denitration reactor in fact); its presence clearly influences the crystallization mechanism in the generation of the solid phase. The significance of the SO₄²⁻ addition on the subsequent reduction and hydrofluorination reaction is discussed below.

Another modification of the UO₃ structure results from the formation of UO₃·2H₂O after the oxide has been produced. In the case of fluid-bed produced UO₃ an appreciable increase in surface area accompanies this hydration, e.g. from 0.18 to 2.5 m²/g; enhanced reactivity also results.

4. REACTION OF THE SOLID PHASE

A wide range of processes and conditions are available for the preparation of UO₃ and any one of these is likely to give significant variations in solids character. However, it is also found that the actual conditions of reduction and hydrofluorination greatly affect the course of these reactions. Both reactions are exothermic (Table 1), and the melting points of UO₂ and UF₄ are 2700 °C and 960 °C respectively. Calculation of the Tamman temperatures [7] at which mobility of surface atoms becomes significant gives 1260 °C and 350 °C respectively. The hydrofluorination reaction, in particular, proceeds at a rate adequate for industrial exploitation only at temperatures above the

Tamman temperature; this suggests that sintering of the surface should be expected.

4.1. Production of UO₂

The most evident feature of the reduction reaction is that it is accompanied, in the majority of cases, by a considerable increase in surface area (Tables 2 and 3). This of course is related to the decrease in crystal volume and the removal of oxygen from the crystal lattice and possibly the SO₄²⁻ or H₂O in the case of the activated solids. Here again, however, a wide range of surface areas is measured from about 11 m²/g for A.D.U. derived UO₂ to 1.4 m²/g for that from uranyl nitrate.

Photographic and thermobalance evidence indicates that reduction takes place at a diminishing boundary in the particle, and has an activation energy of 25-30 kcal/gmole. Hence the rate is kinetically controlled and not governed by diffusion of reactants or products. The heat of reaction will raise the temperature at the reacting boundary [8] (or point) by an amount dependent upon the rate of heat removal from that boundary: this is an alternative explanation to the sigmoidal form of Fig. 4. If the environmental temperature

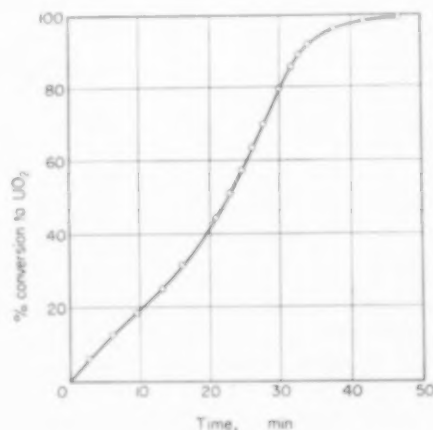


FIG. 4. Reduction of UO₃.

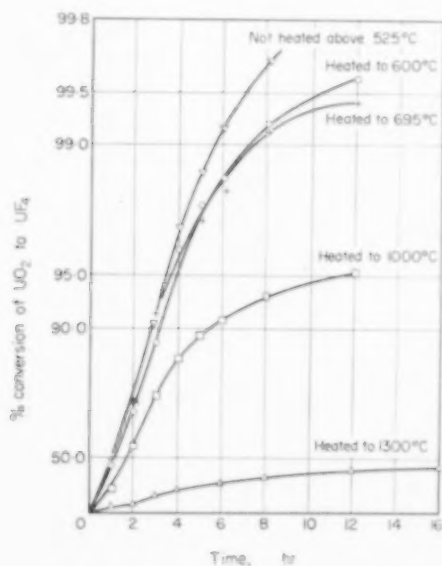
is high then it is distinctly possible that temperatures may be reached within the particles which will cause surface damage. There is some evidence of this in Tables 2 and 4, and UO₃ of surface area 0.15 m²/g reacting at increasing temperatures gave:

Table 4

Reduction temp. (°C)	Surface area UO_2 m^2/g
450	3.5
550	2.1
650	1.7

More cogent perhaps are the results given in Fig. 5 in which identical batches of UO_3 were reacted at 525 °C and the UO_2 subsequently heated to high temperatures. Hydrofluorination under standard conditions shows that surface damage becomes significant about 600 °C thus supporting the idea of internal damage due to temperature excess.

The marked effect of SO_4^{2-} addition has been referred to above. However, it has been found possible, by careful reduction, to produce a UO_2 from UO_3 containing 90 p.p.m. SO_4^{2-} as reactive (to hydrofluorination) as one from UO_3 and 1000 p.p.m. SO_4^{2-} . To do this it was necessary to restrict the temperature to 450 °C in contrast to the 525 °C optimum found for the latter: at the lower temperature the rate of reduction is very low.

Fig. 5. Thermal treatment of UO_2 .

This suggests that the low-sulphate material is more prone to thermal damage and that one mechanism of the SO_4^{2-} is to desensitize the solid surface as in the poisoning of catalysts by sulphur.

Returning to the A.D.U. derived UO_2 ; evidence of thermal damage is apparent but only at higher temperatures. This seems anomalous, for in view of the larger accessible surface the rate of reaction would be expected to be higher, and with the lower bulk density of the aggregates the removal of heat from the reaction site would be reduced; both factors should lead to increased local temperature and hence increased damage. Possibly the available surface is so high that in any event its effect is not of great significance in hydrofluorination (but see Table 2). Perhaps the surface areas of UO_2 produced from A.D.U. at low reduction temperatures would prove to be very high; by analogy with the surface change accompanying reduction of denitrated UO_3 it should be of the order of 100 m^2/g : such material would be extremely reactive.

4.2 The production of UF_4

A similar picture is obtained of the hydrofluorination reaction, but here the effects are greatly aggravated firstly, by the increase in crystal volume, secondly by the larger heat of reaction and thirdly by the lower melting point of the solid phase.

This reaction is always accompanied by a large decrease in surface area (see Table 2). In the case of UO_2 produced from the precipitate this change is very marked indeed confirming the view held above that this material is more prone to surface damage. However, the reaction proceeds rapidly to completion at lower temperatures suggesting ready access of the reactant gas to the solid surface. Contrast this with the behaviour of the solid produced by denitration; Fig. 6 shows that at the lower temperatures the initial rate of hydrofluorination is high but rapidly falls off as the reaction progresses approximately following a parabolic law. Correlation of the reaction rate with temperature gives an activation energy of about 10 kcal/g mole, and measurements of surface areas of partially converted UO_2 show a reduction from 3.0 m^2/g to 0.5 m^2/g after 50 per cent of the

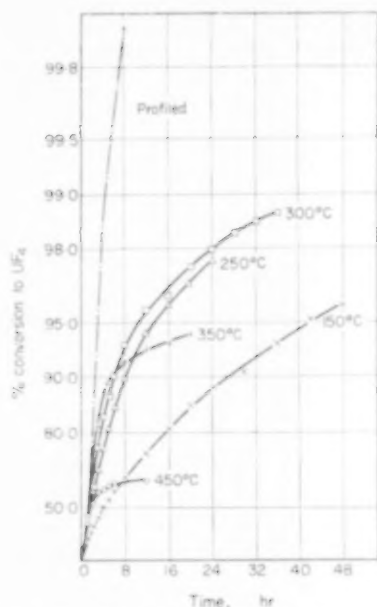


FIG. 6 Deactivation during hydrofluorination.

reaction has occurred. Both these measurements suggest a "sealing-off" of the accessible surface and subsequent control of the reaction by diffusion. Recalling for a moment the "skin" effect noted in fluid-bed material: if as is supposed this shell has a lower porosity than the core then reaction in the shell will tend to hinder disproportionately the reaction of the core because of this "sealing-off". Conversely, if the core is of greater reactivity than the shell and the gaseous reactants have access to the core then the opportunity exists for more rapid conversion within the core than in the shell: both these effects have been observed. The greater susceptibility of small particles to thermal damage is probably due to the former mechanism.

Thus it is apparent that another criterion must be added to the factors which influence the progress of the hydrofluorination reaction, namely the pore size and pore size distribution. If the pores are large as in A.D.U. then the reaction will proceed quickly to completion at low temperature and though sintering is undoubtedly severe it does not necessarily hinder the progress of conversion. If the pores are small as may be the case in the shell of the uranyl nitrate derived UO_2 then the progress of reaction will be determined by diffusion through

the solid layer of product and by the porosity of this layer. It has been found that by limiting the rate of the initial stages of reaction thermal damage can be reduced, and the rate of the subsequent reaction accelerated by raising the temperature progressively. Such a profile gives relatively rapid conversion through to completion (Fig. 6).

5. CHEMICAL REACTION ENGINEERING OF THE DRYWAY PROCESS

Judging from the published literature [2, 4, 9], a great deal of effort has been devoted to the development of reactor systems for the Dryway reaction sequence (see Fig. 7). Of necessity much of this work has had to be done without the insight which has resulted from the continued study of the "microkinetics" [10] of this process outlined above. The wide range of equipment and techniques proposed or used bears some witness to this and to the deficiencies of our knowledge of the "macrokinetic" [10] factors in gas-solid reactions.

The denitration step to the solid phase is economically more attractive than that of precipitation

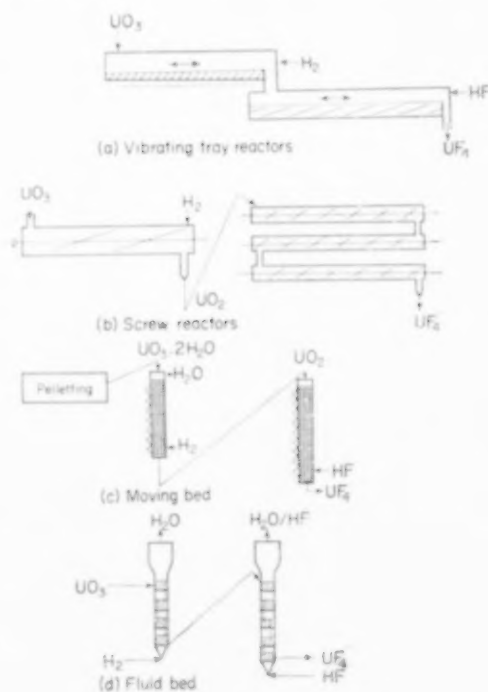


FIG. 7. Reactor systems.

by virtue of the elimination of ammonia, recovery of the nitrous values, and avoidance of difficult filtration and drying operations. The batch method suffers from inconsistency in product quality in addition to the inherent disadvantages of this method of operating. The continuous adaption of pot denitration (Fig. 2a) overcomes some of these deficiencies but cannot allow the degree of control of solid phase characteristics which it is believed is necessary. The fluidized-bed denitrator goes a long way to meeting the problems of this operation. It provides a simple means of supplying the heat of reaction required. Uniformity of temperature is readily achieved and even within the immediate vicinity of the atomizer temperatures no more than 20 °C below those in the bulk solid have been measured. The mechanism of particle formation is, however, governed to a large extent by chance, with little opportunity for exercising control over the structure of the solid. This is believed to be important for a possible optimum can be recognized at which the surface area and thermal conductivity of the particle are sufficient to give rapid reaction while access to the surface is not restricted by volume changes accompanying the formation of UF_4 at the surface. Such an optimum might be realized by control of the composition of the liquid feed, its concentration or by additive, e.g. SO_4^{2-} . This would not eliminate the random nature of the mechanical processes in the fluid-bed. Determination of the particle form could be achieved by a combination of spray drying (or spray cooling as used for ammonium nitrate production) and the fluid-bed decomposition process. The first stage of this two-part operation would partly decompose the uranyl nitrate to a solid basic nitrate in the "dilute-phase" region above the fluid-bed. In this way the character of the solid and particle size distribution could be controlled by atomizer and feed variables [11]. The decomposition of the solid would be completed in the fluidized mass with its advantages of uniformity of temperature, and ease of heat supply and solids handling.

An alternative approach is to eliminate the influence of the conditions of denitration by subsequently hydrating the oxide and reforming the solid. This technique has considerable advantages

where the solid is required in a particular form as in the moving bed process. By reducing the heat evolved in the reduction reaction hydration may enable a more reactive UO_2 to be made at a greater rate as thermal damage to the surface within the particle is probably reduced. However, the hydration process does introduce additional operations which are inelegant and probably difficult to control. Extra capital and operating costs will be involved and in an ideal plant will have to be justified by subsequent gain.

The reduction and hydrofluorination reactions demand two prime requirements:

- (i) Uniformity and control of solid phase reaction conditions and the ability in the system to programme these conditions as conversion proceeds.
- (ii) Efficiency of gas-solid contacting such that economical use of gaseous reactants and high solids conversions can be achieved in the minimum reactor volume; this is particularly true of the hydrofluorination reaction where the gaseous reactant is a highly priced material and its recycle together with the water produced in the reaction is extremely difficult because of its corrosive nature.

The principles governing the engineering of such reactions have been clearly defined by VAN KREVELEN [10]. The scale of dispersion is determined by the particle size of the solid, and the molecular diffusion paths by the pore sizes in the solid. Mobility of the particles will however determine the uniformity of reaction environment – a clump of adjacent particles does not differ (for equal surface area/unit mass) significantly from a large aggregate such as a pellet in the moving bed reactor. Both are susceptible to autothermic [8] reaction within the clump and thermal damage as a result. Reducing the scale of dispersion will confine these effects to this scale only if the intensity of mixing is adequate. But the mechanical aspects of the mixing of solids increase in difficulty as the particle size decreases and the required rate of mixing increases. Flow of the solids through the reactor is a pre-requisite of a continuous process and the operation of the vibrating tray, screw and moving bed reactors (Fig. 7a, b and c) must produce "laminar" flow

conditions with the attendant thermal gradients. A method of controlling this heterogeneity to the scale of the particle is by the injection of cold inert or reactant gas at points along the axis of the reactor (Fig. 7c). Elimination of radial gradients is dependent upon the diffusion of the coolant gas within the bed, and heat transfer to it from the particles. Control of axial temperature profile is possible by regulating the position and quantities of coolant: the addition of heat to sustain the reaction is more difficult. The flow of reactants in the moving bed reactor, however, approaches the minimum spread of residence times necessary to meet the second requirement of the ideal reactor system and high efficiencies should be possible in such a system provided that temperature can be retained with increasing reactor scale.

Turbulence and hence a high rate of mixing is characteristic of fluid-solid systems (Fig. 7d). In consequence axial and radial temperature gradients are eliminated and uniformity of treatment is approached. There is no evidence for the existence in fluid-solid systems of "thermal motion" akin to the mechanism of molecular transport processes in real fluids; consequently the mixing is attributed to the stirring effect of the bubbles which form in the solids. These bubbles give rise to two deficiencies of the fluidized bed reactor, namely the elimination of axial temperature and concentration gradients which are desirable for optimum use of reactor volume and also the opportunity for gases to short-circuit the solids leading to inefficient usage of the reactants. Present understanding of the mechanisms in a fluidized-solids system is severely limited and in consequence the apparent simplicity of this technique cannot be applied in full without added complexity. Thus to achieve a temperature programme and to reduce the spread of residence times a cascade of beds (Fig. 7d) becomes necessary in a continuous process; this raises the question of the "ideality" of such stages. As an illustration of the effect of one factor on the gas-solid contacting in a fluidized-bed reactor Fig. 8(a) shows the influence on the hydrofluorination of UO_2 of an increasing proportion of small particles (~ 300 mesh) in the bed; the associated HF efficiencies are shown in Fig. 8(b). Whether this behaviour is a result of "microkinetic" factors

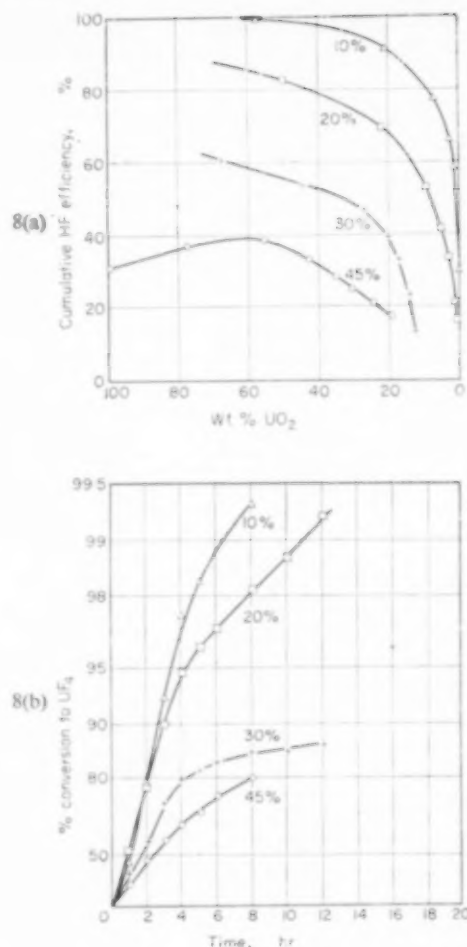


Fig. 8. Effect of fines content on (a) HF efficiency and (b) reactivity.

associated with the fines, or whether it results from a modification of the reaction environment of the fines due to changes in the mixing patterns of the solids caused by the presence of the fines is unknown. The particle size distribution of the solids is, however, obviously a very significant factor in fluidized systems.

The moving and fluidized bed reactors represent the extremes of flow regimes in such a gas-solid system. It may be possible to achieve some compromise between them and retain in some measure the advantages of both. Thus the quiescent condition in the region of the onset of fluidization has many of the properties of the moving bed. If a

radial transfer could be increased without similarly increasing axial mixing then an ideal reactor system would result. The tendency for bubbles to grow due to the expansion of the gas as it passes through the solid can be countered by changing the cross-section of the reactor as discussed in a recent

report [12]. Greater knowledge of the dynamics of fluidized-solids is necessary before such an ideal can be realized in practice.

Acknowledgements—The authors acknowledge the assistance of their colleagues Dr. L. TOMLINSON and Mr. W. HEAFIELD in the preparation of this paper.

REFERENCES

- [1] LISTER B. A. J. and GILLIES G. *Progress in Nuclear Energy, Series III. Process Chemistry* Vol. 1. Pergamon Press London 1956.
- [2] HARRINGTON C. D. and RUEHLE A. E. *Uranium Production Technology*. Van Nostrand, New York 1959.
- [3] LAROWSKI S. *et al.* Production of refined UF_6 from ore concentrates. *Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy Geneva* 1958 P/1552.
- [4] HAWTHORN E., SHORTIS L. P. and LLOYD J. E. *The Fluidized Solids Dryway Process for the Production of UF_6 at Springfield*. Paper to be published by Institute Chemical Engineers, London.
- [5] Process Development Quarterly Reports. Mallinckrodt Chemical Works, M.C.W. 1430 and 1433.
- [6] SPRINGFIELDS R. D. & E. Group, U.K.A.E.A. Unpublished work.
- [7] ROBERTS L. E. J. and ANDERSON J. S. *Rev. Pure Appl. Chem.* 1952 **2**.
- [8] DENBIGH K. G. *Chem. Engng. Sci.* 1957 **6** 145.
- [9] *Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva* 1958. P/1252, P/1001, P/602, P/1552, P/1259, P/534, P/506, P/503, P/1668, P/229 and P/1015, P/525.
- [10] VAN KREVELEN D. W. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 5.
- [11] MARSHALL W. Spray drying. *Chem. Engng. Progr. Symposium Series*.
- [12] LEVEY R. P. *et al.* Development of a continuous countercurrent high efficiency gas-solids contactor. Union Carbide Nuclear Company, Y-1233. Unclassified.

DISCUSSION

Professor DANCKWERTS: The authors have referred to one of the disadvantages of fluidised bed reactors namely the good mixing which makes counter-current flow of gas and solid impossible. Have they given consideration to the use of "tapered" beds? These have been tried in the USA. They have the form of truncated cones with narrow end downwards. The angle is only a few degrees. It is claimed that almost perfect piston flow can be obtained in such beds e.g. there was virtually no longitudinal mixing when the residence time was 5 hours in a bed 5 ft. deep. On the other hand, it is possible that good temperature mixing will also

be absent in such a bed, and will remove the main advantage of the fluidized techniques.

Mr. LLOYD: Professor Danckwerts has to some extent answered his own question. The main objection to this equipment is the existence of radial temperature gradients. These temperature gradients are likely to lead to the sintering described in the paper. The achievement of counter-current flow in such apparatus is dependent on the gas flows used and upon the particle size distributions. The applicability is limited by the lack of control which exists in obtaining the particle size distribution.

VOL.
14
1961

K2. Die Abhängigkeit der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd von der Teilchengrösse des Kontaktes in ruhender und wirbelnder Schicht

F. SCHYTIL und H. SCHWALB

Metallgesellschaft A.G., Frankfurt/Main

Zusammenfassung—Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd an Vanadinkontakten bei hohen Umsätzen durch den Nutzungsgrad der inneren Oberfläche, also durch die Diffusion ins Innere der Kontaktkörner beeinflusst wird. Bei niedrigen Vorumsätzen findet die Reaktion praktisch nur an der äusseren Oberfläche der Katalysatorkörner statt, doch tritt hier der Einfluss des Diffusionswiderstandes in der Gasgrenzschicht auf, wodurch die tatsächlich möglichen Reaktionsgeschwindigkeiten stark vermindert werden.

Abstract—It has appeared that in the case of high degrees of conversion the reaction rate of the catalytic oxidation of sulphur dioxide on vanadium catalysts is influenced by the degree of utilization of the internal surface area, and hence by the diffusion into the interior of the catalyst particles. At low degrees of preconversion, however, the reaction takes place nearly exclusively on the outer surface of the catalyst particles, but in this case the influence of the diffusion resistance in the gas film makes itself felt, in consequence of which the actually attainable reaction rates are strongly decreased.

Résumé—On a constaté qu'en cas de degrés de conversion élevés, la vitesse de réaction dans l'oxydation catalytique de bioxyde de soufre effectuée à l'aide de catalyseurs de vanadium est fort influencée par le degré d'utilisation des surfaces intérieures si bien que par la diffusion à l'intérieur des grains de catalyseur. En cas de faibles degrés de conversion préliminaires, la réaction ne se produit pratiquement qu'aux surfaces extérieures des grains de catalyseur, mais en ce cas il se fait sentir l'influence de la résistance que subit la diffusion dans la couche limite du gaz, ce par quoi les vitesses de réaction possibles sont fort diminuées.

SEIT etwa 40 Jahren wird für die Fabrikation von Schwefelsäure die katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd an Vanadinkontakten angewendet. In der Welt werden pro Tag auf diese Weise grössenordnungsmässig 100 000 t Schwefelsäure erzeugt, wofür etwa 20 000 m³ Katalysatormasse einzusetzen sind. Über diese wichtige Reaktion gibt es nun nur relativ wenig veröffentlichte Arbeiten, und über den Reaktionsmechanismus existiert noch keine einheitliche Meinung.

In Abb. 1 ist zum Beispiel der Reaktionsablauf nach Formeln von CALDERBANK [1] und EKLUND [2] miteinander verglichen. Dargestellt ist die Reaktionsgeschwindigkeit dN/dt (Mol SO₃/g Katalysator sec) in Abhängigkeit vom jeweiligen Umsatzgrad $x = p_{SO_3}/(p_{SO_2} + p_{SO_3})$. Man erkennt, dass vor allem bei den höheren Umsätzen die Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches voneinander abweichen. Da in technischen Kontaktapparaten der grösste Teil des eingesetzten Katalysators für die letzten Prozente

des Umsatzes eingesetzt werden muss, ergibt sich eine grosse praktische Bedeutung dieser Abweichung. In Abb. 2 ist nach Ergebnissen der Praxis die Abhängigkeit des Umsatzgrades von dem jeweils durchlaufenen Anteil der Katalysatorfüllung dargestellt. Mit dem ersten Drittel der Katalysatorfüllung wird bereits ein Umsatz von 80 Prozent erreicht und die Hauptmenge dient für den Endumsatz, welcher etwas über 98 Prozent liegt. Für dieses technisch sehr wichtige Gebiet der hohen Umsätze ist man ausserdem noch auf Extrapolationen angewiesen, da alle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf nur im Umsatzgebiet unter 80 Prozent durchgeführt worden sind.

Daher erschien es notwendig, auch das Gebiet der höheren Umsätze durch unmittelbare Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Infolge der starken Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom jeweiligen Umsatz muss man

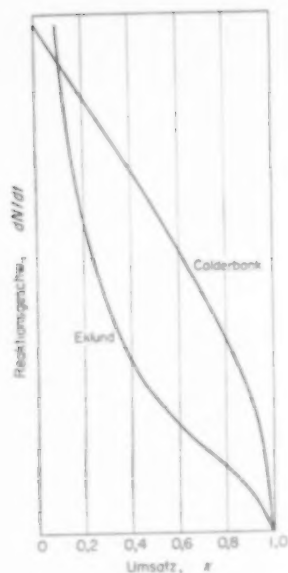


Abb. 1. RELATIVER Vergleich von zwei Ausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefeldioxydkatalyse

$$\frac{dN}{dt} = k \frac{1}{\sqrt{p_{\text{SO}_2}}} \left(p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2} - \frac{p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{K} \right) \quad (\text{Calderbank}),$$

$$\frac{dN}{dt} = k \sqrt{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}}} \left[p_{\text{O}_2} - \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} K} \right)^2 \right] \quad (\text{Eklund})$$

für ein Röstgas mit 6,5 Vol.-% SO_2 und 12,3 Vol.-% O_2 bei 440°C .

mit möglichst kleinen Umsatzänderungen arbeiten. Ein hierfür geeigneter Versuchsapparat für Messungen in ruhender Schicht ist in Abb. 3 schematisch

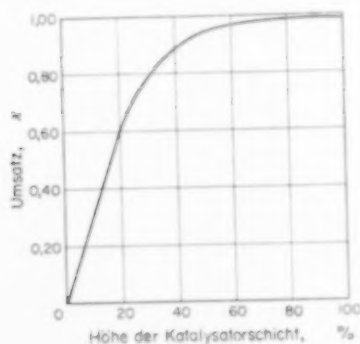


Abb. 2. Abhängigkeit des Umsatzes von der durchlaufenen Höhe der Katalysatorschicht bei einem technischen Schwefelsäure-Kontakt-Apparat.

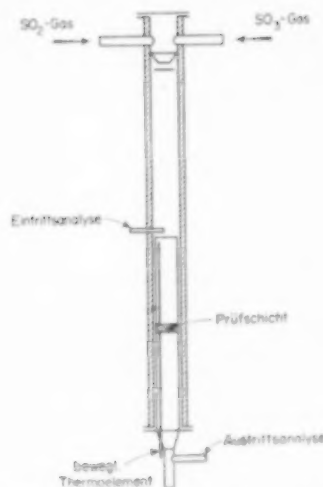


Abb. 3. Versuchsapparat für die Bestimmung des Differentialumsatzes. Das Prüfrohr wird mit Gasen aus einer Schwefelsäurefabrik alimentiert. Der Schichtdurchmesser beträgt 105 mm.

dargestellt. Es werden 50 bis 100 g Katalysator eingesetzt und durch diesen, von oben nach unten etwa $10\text{--}20\text{ m}^3/\text{hr}$ des Reaktionsgemisches, welches Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefeltrioxyd enthält, durchgeleitet. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Schwefeltrioxyd treten hierbei Umsatzänderungen in der Größenordnung von wenigen Prozenten auf. Diese kann man noch mit genügender Genauigkeit erfassen. Es genügt dafür, wenn vor und nach der Katalysatorschicht die SO_2 -Konzentration durch Absorption in Jodlösung nach der Methode von Reich bestimmt wird. Da man so grosse Gasmengen im Laboratorium nur unter beträchtlichem Aufwand erzeugen kann, wurde der Prüfapparat unmittelbar mit dem Gas einer Schwefelsäureanlage alimentiert. Durch Mischen von bereits umgesetzten Gas mit frischem Röstgas liessen sich beliebige Vorumsätze einstellen. In Abb. 4 ist ein weiterer Versuchsapparat für den Laboratoriumsgebrauch dargestellt. Hier wird der Vorumsatz durch einen kleinen Versuchskontakt, dessen Temperatur man variieren kann, eingestellt, und der eigentliche Prüfkontakt ist nachgeschaltet. Dieser wurde als Wirbelschichtreaktor ausgebildet, und zwar wurde eine freischwebende Wirbelschicht in einem venturiartig ausgebildeten Reaktionsraum angewendet. Der

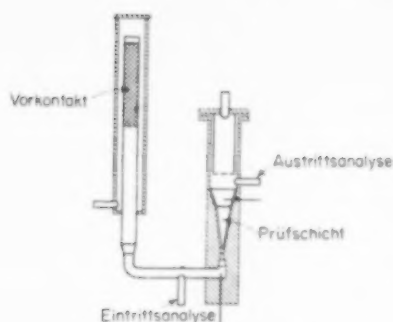


Abb. 4. Laboratoriumsapparatur für Differential-Umsatzbestimmungen in einer Venturi-Wirbelschicht. Düsendurchmesser des Venturiwirblers 10 mm, Durchmesser des oberen Teiles 85 mm.

Apparat arbeitete mit Gasmengen von 0,5 bis 1,5 m³/hr und der zu prüfende Katalysator hatte ein Gewicht von einigen Gramm. Beide Apparate waren mit Heizmänteln umgeben, sodass Temperaturen zwischen 400 und 600° eingestellt werden konnten.

Als Katalysator wurde ein kugelförmiger Vanadinkontakt mit abgestuften mittleren Teilchendurchmessern von 0,4, 0,75, 1,5, 2,5, 5, 5,7 und 11 mm verwendet. Er bestand aus einem Kieselgurträger, dem Kaliumvanadat und Kaliumsulfat beigemischt waren (8 Prozent V₂O₅, 9 Prozent K₂O). Das spezifische Gewicht der Katalysatormasse betrug 2,15 g/cm³. Der Porenanteil innerhalb der Körner war 0,51, der Hohlraumanteil der Schüttung betrug 0,41. Alle Laboratoriumsversuche wurden mit einem Röstgas der Zusammensetzung 6,5 Prozent SO₂, 12,3 Prozent O₂, 81,2 Prozent N₂ durchgeführt, wobei der Schwefeltrioxydgehalt in bereits besprochener Weise durch Vorumsatz eingestellt wurde. Bei den Versuchen mit dem Apparat der Abb. 3 schwankte die Röstgaszusammensetzung etwas, doch treten dadurch keine augenfälligen Abweichungen der Ergebnisse auf.

VERSUCHSERGEBNISSE

Einige der Resultate, welche den Trend erkennen lassen, sind in den Diagrammen der Abb. 5, 6 und 7 dargestellt. Die Abb. 5 gibt zunächst den Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Vorumsatz $x = 0,95$ für verschiedene Teil-

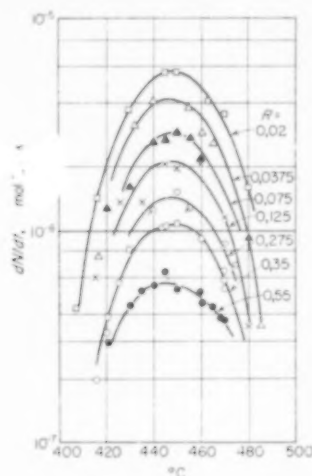


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Umsatz $x = 0,95$ für verschiedene Teilchengrößen eines kugelförmigen Kontaktes. Die Katalysatorkörner mit Teilchenradien 0,55, 0,35 und 0,275 cm wurden in ruhender Schicht geprüft, die kleineren Teilchen wurden in der Wirbelschicht untersucht.

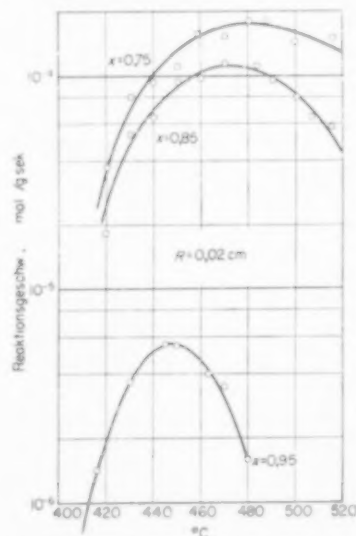


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für wirbelnde Katalysatorkörner von 0,02 cm Teilchenradius bei Vorumsätzen $x = 0,95$, 0,85 und 0,75.

chengrößen in ruhender und wirbelnder Schicht. Zwischen der ruhenden Schüttung und der Wirbelschicht tritt kein prinzipieller Unterschied auf. Mit absinkender Teilchengröße wächst die Reaktionsgeschwindigkeit an, doch bleibt sie hinter der

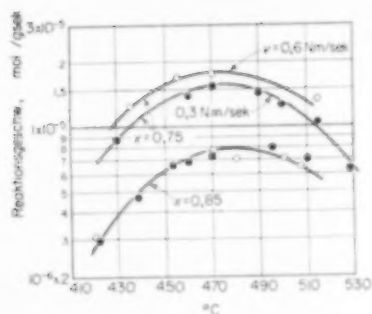


Abb. 7. Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Gasgeschwindigkeit bei $x = 0,75$ und $0,85$ für Teilchen mit $R = 0,35$ cm in ruhender Schicht.

Vergrößerung der geometrischen Oberfläche der Kontaktmassekörner zurück. Dies ist ein Zeichen dafür, dass auch das Innere der Kontaktmasse für die Reaktion ausgenutzt wird.

In dem nächsten Bild, Abb. 6, sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturkurven bei verschiedenen Vorumsätzen dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit fallendem Vorumsatz stark an. Besonders augenfällig ist der Unterschied zwischen $x = 0,85$ und $0,95$, wo die Geschwindigkeit sich um mehr als eine Größenordnung erhöht. Durch Vergleich mit Abb. 1 sieht man, dass keine der dort dargestellten Funktionen diesem Sachverhalt gerecht wird. Allerdings setzt sich dieser starke Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nach den geringeren Umsätzen hin fort. Ähnliche Ergebnisse konnten auch mit allen übrigen Korngrößen, sowohl in ruhender als auch in wirbelnder Schicht, erzielt werden. Auch andere Katalysatoren zeigten ein ähnliches Verhalten.

Als nächstes ist dann in Abb. 7 die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Gasgeschwindigkeit dargestellt. Während bei den langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten bei $x = 0,95$ und $0,85$ ein Einfluss der Gasgeschwindigkeit nicht mehr festgestellt werden konnte, machte er sich bei Umsätzen um $0,75$ und entsprechend höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bereits deutlich bemerkbar. Es scheint daher, dass bei Vorumsätzen unterhalb $x = 0,85$ die Reaktionsgeschwindigkeit bereits im wesentlichen Ausmasse durch den Widerstand in der Gasgrenzschicht bedingt ist. Der Einfluss verschiedener Gasgeschwindigkeiten

wurde nur in ruhender Schüttung untersucht. Aber auch die Wirbelschichtversuche zeigten dieselbe auffällige Verlangsamung des Reaktionsgeschwindigkeitsanstieges, wenn die Vorumsätze unterhalb von $x = 0,85$ abfielen.

AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE

Um das vorhin geschilderte Verhalten zu untersuchen, wurde von folgendem einfachen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen:

$$\frac{dN}{dt} = k(x)FE \frac{\Delta p_{O_2}}{RT},$$

$$\Delta p_{O_2} = p_{O_2} - \Delta p_{O_2Gr} - p_{O_2Gl} \quad (1)$$

- $k(x)$ = quasimonomolekulare Geschwindigkeitskonstante cm/sec
- F = gesamte Oberfläche von 1 g Katalysator cm²/g
- E = Nutzungsgrad
- p_{O_2} = Sauerstoffpartialdruck im Röstgas atm
- Δp_{O_2Gr} = Druckabfall in der Grenzschicht atm
- p_{O_2Gl} = Gleichgewichtspartialdruck atm

Hierbei wurde also angenommen, dass die treibende Kraft der Reaktion direkt proportional der Sauerstoffkonzentration ist. Dies dürfte nach den Arbeiten von EKLUND [2] bereits ziemlich gewiss sein.

Der Nutzungsgrad E lässt sich nach WHEELER [3] folgendermassen errechnen:

$$E = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right),$$

$$\phi = \frac{R}{3\sqrt{\frac{k(x)}{rD}}} \quad (2)$$

- R = Teilchenradius cm
- r = Masszahl für Porenradius cm
- D = effektiver Diffusionskoeffizient im Innern der Poren cm²/sec

Zur Auswertung wurden nur die Messwerte bei Umsätzen von $0,95$ und $0,85$ herangezogen, da hierbei angenommen werden durfte, dass in der Grenzschicht kein wesentlicher Abfall der Sauerstoffkonzentration mehr erfolgt. Paarweise wurden die Versuchspunkte auf graphischem Wege nach der Dreiecksmethode von HOUGEN und WATSON [4] mit Gleichung (2) verglichen. Hierbei ergab

sich eine Reihe von Werten für E bzw. für $\sqrt{[k(x)/rD]}$. Da die Letzteren etwas streuten, wurde ein Mittelwert gebildet und mit Hilfe dieses Mittelwertes aus den Versuchspunkten Werte für die theoretische Reaktionsgeschwindigkeit bei vollständiger Ausnutzung der inneren Oberfläche errechnet. Auch hiervon wurde wieder ein Mittelwert gebildet, und aus den beiden Mittelwerten wurde dann die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Teilchengrößen zurückgerechnet. Diese Kurven sind in Abb. 8 dargestellt und die eingezeichneten Versuchspunkte zeigen, dass zwar Abweichungen vorhanden sind, dass aber im grossen und ganzen der durch Gleichung (2) vorgeschriebene Verlauf einigermaßen eingehalten wird.

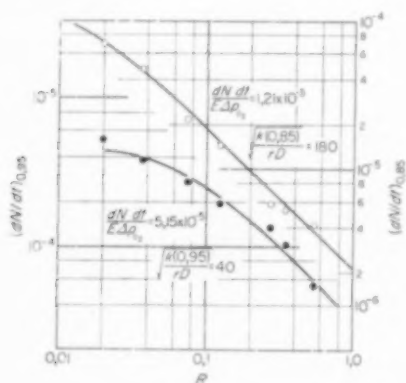


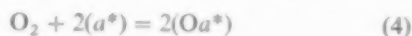
Abb. 8. Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit vom Teilchenradius für $x = 0,95$ und $0,85$. Die Kurven wurden mit Hilfe des Nutzungsgrades gemäss Gleichung (2) berechnet. Die Reaktionstemperatur beträgt 440°C .

Gemäss Gleichung (1) soll $(dN/dt)/\Delta p_{\text{O}_2}E$ proportional zu $k(x)$ sein. Falls der Ausdruck rD für die beiden in Abb. 8 eingezeichneten Linien konstant geblieben, also vom Umsatz unabhängig ist, müsste auch eine Proportionalität zu $k(x)/rD$ bestehen. Dies ist tatsächlich einigermaßen, wenn auch nicht genau, der Fall.

Nun fehlt noch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Umsatz. Der steile Gang der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Umsatz, wie er beobachtet wurde, lässt sich durch folgende Relation darstellen:

$$k(x) = k' \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}} \right)^2 \quad (3)$$

Da zur Prüfung der Beziehung nur die zwei Werte von $(dN/dt)/\Delta p_{\text{O}_2}E$ für $x = 0,95$ und $0,85$ zur Verfügung stehen, ist natürlich kein hoher Grad an Sicherheit vorhanden. Immerhin lässt sich ein solcher Verlauf aber auch theoretisch erklären. Hierzu hat man folgende Annahmen zu treffen: Die Reaktion soll an der Oberfläche des Katalysators unter den adsorbierten Reaktionspartnern stattfinden und zu einem Gleichgewicht führen. Die Adsorption und Desorption von SO_2 und SO_3 soll sehr schnell vor sich gehen und die Zahl der Plätze für diese beiden Partner soll sehr gross sein. Für die Adsorption von Sauerstoffmolekülen soll aber lediglich eine beschränkte Anzahl von ausgezeichneten Stellen der Katalysatoroberfläche (a^*) vorhanden sein und die Adsorption soll unter gleichzeitiger Aufspaltung in Atome gemäss



vor sich gehen.

Dann ergibt sich folgende Geschwindigkeitsgleichung, wenn c_{a^*} und c_0 die Konzentration der ausgezeichneten nicht besetzten Stellen und der adsorbierten Sauerstoffatome bedeuten:

$$\frac{dN}{dt} = k_0 p_{\text{O}_2} c_{a^*}^2 - k'_0 c_0^2 \quad (5)$$

Die Gleichgewichtsbedingung für die eigentliche Oberflächenreaktion lautete dann:

$$K' = \frac{c_{\text{SO}_3} c_{a^*}}{c_{\text{SO}_2} c_0} \quad (6)$$

wobei c_{SO_2} und c_{SO_3} die Konzentrationen an adsorbierten SO_2 beziehungsweise SO_3 -Molekülen an der Oberfläche ist. Wenn man berücksichtigt, dass für die Adsorption dieser beiden Komponenten ebenfalls Gleichgewichte bestehen, dass also

$$\frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2}} = \frac{K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3}}{K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2}} \quad (7)$$

ist, erhält man aus (6) einen Wert für die Konzentration der adsorbierten Sauerstoffatome:

$$c_0 = \frac{K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} c_{a^*}}{K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} K'} \quad (8)$$

Weiterhin gilt:

$$c_0 + c_{a^*} = A, \quad (9)$$

sodass

$$c_{a*} = \frac{A}{1 + (K_{SO_2} p_{SO_2} / K_{SO_2} p_{SO_2} K')^2} \quad (10)$$

ist.

Setzt man nun Gleichung (8) und Gleichung (10) in Gleichung (5) ein, so resultiert

$$\frac{dN}{dt} = k_0 \frac{A^2}{\left[1 + \left(K_{SO_2} p_{SO_2} / K_{SO_2} p_{SO_2} K'\right)^2\right]^2 \left[p_{O_2} - \frac{k_0'}{k_0} \left(\frac{K_{SO_2} p_{SO_2}}{K_{SO_2} p_{SO_2} K'}\right)^2\right]} \quad (11)$$

Wenn nun $K_{SO_2} p_{SO_2} / K_{SO_2} p_{SO_2} K'$ genügend gross ist und wenn man den Ausdruck innerhalb der eckigen Klammer durch Einführen von p_{O_2GI} [Nullsetzen von Gleichung (5)], sowie von Gleichung (6) und Gleichung (7) umformt, so ergibt sich schliesslich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausdruck

$$\frac{dN}{dt} = \text{prop.} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}\right)^2 (p_{O_2} - p_{O_2GI}) \quad (12)$$

Dieser deckt sich aber mit den Aussagen von Gleichung (1) und Gleichung (4). Eine ähnliche Ableitung ist bereits in der Arbeit von Eklund vorhanden, jedoch wurde das Prinzip modifiziert, indem separate, nur für die Adsorption von Sauerstoff geeignete Stellen an der Katalysatoroberfläche eingeführt wurden.

Nun bleibt noch übrig, den Einfluss der Grenzschicht auf den Partialdruck der Reaktionspartner an der Oberfläche zu untersuchen. Mit β (Mol/cm² sec atm) als Stoffübergangszahl, ϵ als Hohlraumanteil und S als Katalysatorgewicht pro cm³ der Schüttung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{dN}{dt} = \beta \frac{3(1 - \epsilon)}{RS} \Delta p_{O_2GI} \quad (13)$$

Um das Gebiet des Grenzschichteinflusses näher zu untersuchen, wurden Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen bei niedrigen Umsätzen durchgeführt. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe bei einer Temperatur von 440 °C und einer auf den Leerraum bezogenen Strömungsgeschwindigkeit von 16 cm/sec sind in Abb. 9 dargestellt. Der Versuchsapparat entsprach dem der Abb. 4, doch wurde er derart abgeändert, dass

anstelle des Wirbelschichtreaktors eine ruhende Schicht benutzt werden konnte. Das Reaktionsgemisch enthielt zu Beginn der Umsetzung 6,5 Prozent SO₂ und 12,3 Prozent O₂. Der kugelförmige Katalysator hatte einen Durchmesser

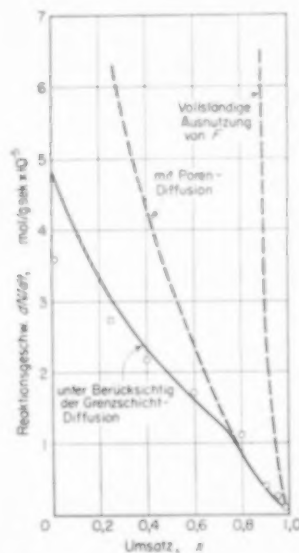


Abb. 9. Vergleich einer nach Gleichung (1) berechneten Umsatzkurve mit den Versuchsergebnissen für einen Kontakt mit 6 bis 8 mm Durchmesser, einer Strömungsgeschwindigkeit von 17 cm/sec, bei einer Reaktionstemperatur von 440 °C.

zwischen 6 und 8 mm. Es wurde eine andere Probe benutzt als bei den vorhergehenden Messungen, wodurch geringfügige Unterschiede in den absoluten Werten der Umsatzgeschwindigkeit auftraten.

Auch hier zeigte sich die bereits erwähnte Verlangsamung des Reaktionsgeschwindigkeits-Anstieges bei Umsätzen unter 0,85. Durch Probieren wurde nun gefunden, dass mit einem Wert für β von $0,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm²sec atm der Verlauf einigermaßen wiedergegeben werden konnte. Bei den niedrigsten Umsätzen treten nun zwar Abweichungen, anscheinend systematischer Natur, auf. Sie lassen sich aber dadurch erklären, dass hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit bereits so hoch ist, dass die für eine Differentialmethode erforderlichen geringen Umsatzänderungen selbst bei geringstmöglicher Katalysatormenge nicht mehr einzuhalten sind. Ausserdem besteht bei den kleinen Katalysatormengen bereits die Gefahr,

dass der Tragrost die Gasströmung ungleichmässig macht. Durch diese beiden Einflüsse werden aber zu niedrige Werte gemessen.

Es gibt bekanntlich eine Reihe von Formeln zur Ermittlung der Stoffübergangszahl. Mit einem Wert für die kinematische Zähigkeit des Gases von $0,62 \text{ cm}^2/\text{sec}$ und einer Schmidtschen Zahl von 1,0, welche ungefähr den im Reaktionsgas herrschenden Bedingungen angepasst sind, erhält man aber gegenüber den experimentell gefundenen, deutlich höhere Werte für β . Nun ist der in Abb. 9 ermittelte Verlauf der Umsatzkurve der Kurve nach Eklund (Abb. 1) sehr ähnlich. Der dieser zugrunde liegende mathematische Ausdruck wurde mit einem zerkleinerten Katalysator von 0,67 mm Teilchendurchmesser ermittelt. Die Packung der Katalysatorteilchen war hierbei sehr dicht, denn der Hohlraumanteil der Schüttung betrug nur 0,277. Es besteht demnach aber bereits die Gefahr, dass Teilchen in den Windschatten der Umgebung fallen und die Oberfläche nicht voll ausgenützt wird, sodass der effektive Stofftransport sehr stark herabgemindert wird. Ähnliches hat zum Beispiel BRÖTZ [5] bei der Messung der Wärmeübergangszahlen zwischen Schüttungen und Gas gefunden. Es ist also durchaus möglich, dass die als vernach-

lässigbar angesehene Grenzschichtdiffusion bei den Versuchen von Eklund doch eine wesentliche Rolle gespielt hat. In diesem Zusammenhang ist es auch interessant, dass GOLDMANN *et al.* [6] eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit fanden, wenn eine solche dichte Partikellagerung eines Vanadin-Katalysators aufgewirbelt wurde.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd an Vanadinkontakten bei hohen Umsätzen durch den Nutzungsgrad der inneren Oberfläche, also durch die Diffusion ins Innere der Kontaktkörner beeinflusst wird. Bei niedrigen Vorumsätzen findet die Reaktion praktisch nur an der äusseren Oberfläche der Katalysatorkörner statt, doch tritt hier der Einfluss des Diffusionswiderstandes in der Gasgrenzschicht auf, wodurch die tatsächlich möglichen Reaktionsgeschwindigkeiten stark vermindert werden. Der Reaktionsablauf lässt sich annähernd durch einen Ausdruck von folgender Form erfassen:

$$\frac{dN}{dt} \sim kEF \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}} \right)^2 (p_{\text{O}_2} - \Delta p_{\text{O}_2 \text{ Gr}} - p_{\text{O}_2 \text{ Gl}})$$

LITERATUR

- [1] CALDERBANK P. H. *Chem. Engng. Progr.*, 1953 **49** 585.
- [2] EKLUND R. B. *The Rate of Oxidation of Sulfur Dioxide with a Commercial Vanadium Catalyst*, Almquist and Wiksells Boktryckeri, Uppsala 1956.
- [3] WHEELER A. *Catalysis* Bd. II. Reinhold Publ. Corp., New York 1955.
- [4] HOUGEN O. A. und WATSON K. M. *Chemical Process Principles* S.999. John Wiley, New York 1947.
- [5] BRÖTZ W. *Chem.-Ing.-Tech.* 1956 **28** 165.
- [6] GOLDMANN M., CANJAR L. N. und BECKMANN R. B. *J. Appl. Chem.* 1957 **7** 274.

DISCUSSION

Dr. SLINKO: Es soll darauf hingewiesen werden, dass Borekov bereits im Jahre 1937 (G. K. BORESKOV, T. I. SOKOLOVA, *Chem. Ind. (USSR)* 1937 **14** 1241) einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit der SO_2 -Katalyse am Vanadinkontakt abgeleitet hat, welcher praktisch mit der Gleichung von Eklund identisch ist, nur ist der Faktor

$$\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}}\right)^{0,5} \quad \text{durch} \quad \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}}\right)^{0,8}$$

ersetzt worden. Weitere Untersuchungen (E. V. GERBOUR-GEIBOWITSCH und G. K. BORESKOV, *J. Phys. Chem. (USSR)* 1956 **30** 1801) haben gezeigt, dass die Katalysatorzusammensetzung durch das Reaktionsgemisch beeinflusst wird und ihrerseits die Form der Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung verändert. Daher gelten solche nur für einen begrenzten Konzentrations- und Temperaturbereich.

Die Wheelersche Gleichung gilt nur für eine Reaktion erster Ordnung. Da die Diffusionskoeffizienten von SO_2 und SO_3 kleiner sind als der von Sauerstoff und Sauerstoff im Überschuss vorhanden ist, kann die Porendiffusion von Sauerstoff nicht als zeitbestimmend angenommen werden. Borekov und Slinko (G. K. BORESKOV, M. G. SLINKO, *J. Phys. Chem. (USSR)* 1952 **26** 707) haben auch gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Porendiffusion nicht als Differenz der Reaktions- und Gegenreaktionsgeschwindigkeit dargestellt werden kann. Eine ausführliche Analyse der Diffusionsvorgänge bei der SO_2 -Oxydation ist von Borekov gegeben worden (G. K. BORESKOV, *Catalysis in the sulphuric acid production*, Moscow, Goschimizdat).

Dr. SCHYTIL: Die Arbeit von Eklund wurde zitiert, da sie die jüngste war und in ihr sind die Arbeiten von Borekov bereits gewürdigt worden. Natürlich gilt die Wheelersche Gleichung nur für Reaktionen erster Ordnung. Die relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt aber, dass es möglich ist, selbst mit der verwendeten primitiven Rechenmethode annehmbare Resultate zu erhalten. Die Ergebnisse gelten für den ganzen Umsatzbereich, also einer weiten Variation der Gaszusammensetzung, ohne

dass es notwendig ist mit variablen Katalysatoreigenschaften zu operieren.

Dr. MARS: Die Wheelersche Gleichung gilt nur für Reaktionen erster Ordnung. Bei mehrmolekularen Reaktionen treten grosse Abweichungen auf. Infolge der Porendiffusion sollte nicht die Überschusskomponente, nämlich der Sauerstoff, sondern die beiden Unterschusskomponenten SO_2 und SO_3 die grössten relativen Konzentrationserniedrigungen zeigen.

Durch die Grenzschichtdiffusion sollte sich die Oberflächenkonzentration von SO_2 erniedrigen und die von SO_3 erhöhen. Die Geschwindigkeitsgleichung müsste entsprechend verändert werden. Ähnliches gilt übrigens auch für die Porendiffusion, worauf bereits Borekov hingewiesen hat (G. K. BORESKOV, (c.s.), *J. Phys. Chem. (USSR)*, 1945 **19** 535; *Chem. Ind. (USSR)* 1937 **14** 1241).

Dr. SCHYTIL: Der Einfluss der Porendiffusion wurde nur für den Sauerstoff berücksichtigt, weil sich eben hier die Rechnung einfach und schematisch durchführen lässt.

Bei der Grenzschichtdiffusion ist es nachträglich natürlich möglich, auch den Einfluss bei den Reaktionspartnern SO_2 und SO_3 zu berücksichtigen. Es wird sich damit wahrscheinlich eine bessere Übereinstimmung mit den Versuchspunkten der Abb. 9 ergeben. In der Arbeit ist dieses unterlassen worden und bis zum Schluss an der Fiktion einer Reaktion erster Ordnung festgehalten worden.

Ir. D. KORF: Man muß unverhältnismässig viel Katalysator anwenden, um den Umsatz von 90 auf 98% zu bringen. Wäre es nicht auch ökonomisch, wenn man die Reaktion bei 90% Umsatz anhält, in einer Zwischenstufe das gebildete SO_3 absorbiert und dann das restliche SO_2 entweder weiter oxydiert oder sonstwie verarbeitet?

Dr. SCHYTIL: Unter gewissen wirtschaftlichen Voraussetzungen könnte dieser Weg tatsächlich billiger sein. Zwar kann man nicht katalytisch weiter oxydieren, denn dann müsste man das SO_2 -Gas wieder aufheizen. Wenn aber z.B. elektrischer Strom zu sehr geringem Preis zur Verfügung steht, könnte man daran denken, im Kontakt mit einem Waschturm* fertig zu oxydieren. Auch Absorptionsprozesse sind denkbar.

* durch Ozon

K3. Factors governing the behaviour of the adiabatic water-gas shift reactor

P. MARS

Central Laboratory, Staatsmijnen in Limburg, Geleen, Netherlands

Abstract—The temperature profile in an adiabatic water-gas shift reactor was calculated on the basis of laboratory measurements with the aid of a computer. The laboratory data used comprise: the intrinsic activity of the catalyst, the effect of sintering, the influence of diffusion in the catalyst pores and the poisoning effect of hydrogen sulphide. The influence of mass transfer to the surface of the pellets can be neglected. The result agrees on the whole with that found in practice, although further investigation of some discrepancies is necessary.

The influence of the activity of the catalyst and of the particle size on the temperature profile and on the conversion was calculated in the same way.

Zusammenfassung—Auf Basis von Laboratoriummessungen wurde unter Verwendung einer Rechenmaschine das Temperaturprofil eines adiabatischen CO-Konvertors errechnet. Die hierzu benutzten Laboratoriumdaten waren: die Eigen-aktivität des Katalysators, der Sintereffekt, der Einfluss von Diffusion in den Katalysatorporen und der Hemmungseffekt des Schwefelwasserstoffs. Der von der Stoffübertragung ausgehende Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist geringfügig. Das Ergebnis der Berechnung stimmt im grossen und ganzen mit dem in der Praxis gefundenen überein, obgleich es notwendig ist, einige Abweichungen zu untersuchen.

In gleicher Weise wurde der Einfluss der Aktivität des Katalysators und der Teilchengrösse auf das Temperaturprofil und auf die Konversion errechnet.

Résumé—A la base de mesures effectuées à l'échelle de laboratoire on a calculé la marche de la température à l'aide d'une machine à calculer. A cet effet on a utilisé les données de laboratoire suivantes: l'activité intrinsèque du catalyseur, l'effet de frittage du catalyseur, l'influence de la diffusion dans les pores du catalyseur et l'effet d'empoisonnement par l'acide sulfhydrique. L'influence du transfert de masse à la surface des globules est négligeable. Les résultats du calcul correspondent grandement à ceux trouvés dans la pratique bien qu'il soit nécessaire d'examiner quelques écarts.

De la même façon on a calculé l'influence de l'activité du catalyseur et de la grosseur de grain sur la marche de la température et sur la conversion.

INTRODUCTION

OUR knowledge of the chemical and physical factors which govern the behaviour of technical reactors is not yet quite sufficient to design these exclusively on the basis of laboratory experiments. The greater part of the present large installations are designed semi-empirically, use being made of calculations of some details.

To increase our knowledge it is useful to make calculations on actual technical reactors and to compare the results of these with laboratory experiments.

In the paper presented here the practical data drawn from an adiabatic water-gas shift reactor filled with pellets of a normal iron oxide-chromium

oxide catalyst will be compared with the results of laboratory experiments. In the first part of the paper we shall discuss the determination of the activity of the catalyst in the laboratory. In the second part the data obtained will be compared with the activity data calculated from the temperature profile in the technical reactor. In the last section we shall report calculations of the behaviour of the reactor as a function of catalytic activity and reaction conditions.

PART I. LABORATORY EXPERIMENTS

1.1 Experimental procedure

A diagram of the apparatus used is given in Fig. 1. A mixture of CO, CO₂ and H₂ is passed

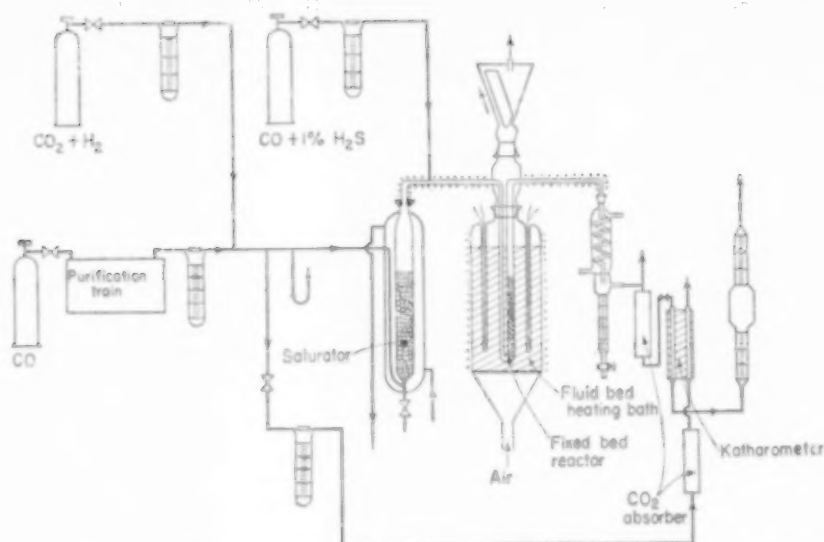


Fig. 1. Diagram of laboratory apparatus for the determination of the activity of catalysts for the water-gas shift reaction.

through a water vapour saturator, which is kept at a constant temperature of about 90°C . A small amount of carbon-monoxide containing 1 per cent H_2S is added to the gas stream, which is fed into the reactor. The reactor consists of a U-tube (dia. 8 mm), the lower part of which is filled with quartz grit (0.5 mm), which serves as a preheater. The catalyst (about 1.4 g, dia. 0.5–0.7 mm) is diluted with 5–12 ml of the same quartz grit.

The reactor is surrounded by a fluid bed of carborundum powder (200μ) acting as a heating bath. In this way a very uniform temperature is obtained over entire length of the reactor. Heating is performed electrically on the outside of the fluid bed and is regulated with a platinum resistance thermometer dipping into the bed and connected to a normal electronic relay system. The temperature is measured with a thermo-couple.

The gases which leave the reactor are cooled and dried. After absorbing the CO_2 on soda lime the CO/H_2 ratio is measured with a catharometer, taking the feed gas (after elimination of CO_2) as reference gas.

Space velocities were in between 10,000 and $45,000 \text{ h}^{-1}$. The degrees of conversion never exceeded 20 per cent.

The reduction of the catalyst sample to Fe_3O_4 is performed with the normal gas mixture at 400°C for 30 min. After the reduction period the testing temperature is adjusted. In most cases not more than 30 min at test conditions were necessary to reach a constant conversion.

1.2 Transport restrictions

In order to measure the real chemical activity of the catalyst it is necessary to take into account the influence of the following physical factors on the experimental reaction rate:

- Mass transfer to and from the geometrical particle surface.
- Heat transfer from the catalyst to the gas phase.
- Diffusion restrictions in the catalyst pores.

The external mass transfer can be calculated with the aid of well-known relations between dimensionless numbers [1]. These calculations and also the more generalized considerations of Wicke [2] show that under our experimental conditions the rate of mass transport has no influence on the experimental reaction rates.

The exothermic character of the reaction may increase the temperature of the catalyst particles

to above the temperature of the gas. It is well known that the temperature depression of a wet ball-thermometer is equal to the temperature decrease of the gas in the case of adiabatic vaporization of water up to saturation. An analogous phenomenon is observed in the case where the reaction rate on a catalyst particle is fully determined by mass transport; in that case the temperature difference between the gas phase and the catalyst particle is equal to the temperature increase caused by adiabatic equilibration.

If mass transfer determines the reaction rate only partially, one may state as a rough approximation:*

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} = \frac{k_{eff}}{k_m} \quad (1)$$

in which

ΔT = the temperature difference between particle and gas

ΔT_{ad} = the temperature increase of the gas caused by adiabatic equilibration

k_{eff} = the reaction rate observed

k_m = mass transfer coefficient

Since $k_{eff}/k_m \leq 0.01$ and $\Delta T_{ad} \approx 250^\circ\text{C}$, it follows that $\Delta T \leq 2.5^\circ\text{C}$, which can be neglected.

Further calculations on the heat conductivity of granular beds and heat transport to the reactor wall showed that radial temperature gradients in the reactor tube are also negligible.

The retarding effect of the diffusion of the reaction components in the catalyst pores can under certain conditions be very considerable. The influence of the diffusion of CO is the first to become perceptible, because p_{CO} has a great influence on the reaction rate. However, CO_2 has a small retarding effect (see below), but its concentration is already appreciable. H_2 and H_2O have practically no influence on the reaction rate [3].

The influence of internal diffusion can be calculated by means of the formulae derived by THIELE and WAGNER, which we used in the form given by HOOGSCHAGEN [4]. The effective diffusion

coefficient in the tablet D_{eff} was measured by the method of HOOGSCHAGEN [4].

Unlike this author [4, 5] we take the diffusion in the pores to be of the Knudsen-type. This is based on measurements of the diffusion rates of various gases through catalyst tablets by VAN HEERDEN and NOBEL [6]. This is in agreement with the average pore diameter, which amounts to 300 Å, and with the fact that the volume of the pores with a diameter greater than 1000 Å is only 10 per cent of the total pore volume [7].

The chemical reaction rate is defined by the first-order reaction constant k' . The (apparent) Thiele modulus

$$m' = \frac{\phi_p}{2} (k'/D_{eff})^{1/2}$$

can thus be calculated, and from m' we get the effectiveness factor Eff (= the ratio of actual reaction rate to the reaction rate not restricted by pore diffusion). Obviously Eff increases as D_{eff} increases and as ϕ_p or k' decreases.

The result of our calculations showed that for our experimental conditions $\text{Eff} \geq 0.95$ for measurements up to a temperature of 380°C , and that consequently the chemical activity is determined directly.

1.3 The kinetics of the reaction

In order to be able to express the catalytic activity of a given sample in a reaction rate constant, some information about the kinetics of the reaction is necessary. In the absence of such information the catalytic activity can only be expressed in terms of the space velocity at a predetermined constant degree of conversion.

The kinetics of the reaction under consideration is not completely elucidated. Some authors assume a first-order reaction in CO [8, 9], but other opinions are also found. STELLING and VON KRUSENSTIERNA [3] showed that the reaction rate is proportional to p_{CO} , but is lowered by CO_2 . This has been confirmed by our own experiments. It has been found that the first-order rate constant k , defined by

$$k = -V_s \ln(1 - \eta/\eta_{eq}) \quad (2)$$

was a continuously decreasing function of p_{CO_2} .

*This relation can be deduced from the similarity of the mechanism of heat and mass transfer, assuming that the Prandtl number is equal to the Schmidt number (HOGGEN and WATSON, p. 982 [1]).

Since all our experiments reported here have been performed with gas mixtures resembling those used in industrial practice, the amount of CO_2 is always large and does not change appreciably during the reaction, so that the first-order constant k can be used directly as a measure of the activity of the catalyst.

1.4 Results

The results of our experiments are given in Table 1 and can be described by the formula: $k = k_\infty \exp(-E/RT)$, with $E = 32,000$ cal/mole.

Table 1. Results of the laboratory measurements of the catalytic activity of the iron oxide-chromium oxide catalyst

Gas composition (without N_2 and H_2O) about 60 per cent CO , 10 per cent CO_2 and 30 per cent H_2 — a standard amount of sulphur

Temperature (°C)	Activity (h^{-1})	Space velocity (h^{-1})
360	7900	46000
335	1780	23800
315	910	9000
380	10900	44800
360	6440	46000
335	2240	20000

Apart from these measurements, the influence of varying amounts of H_2S on the catalytic activity was also determined. No COS was added, because it appeared that under normal reaction conditions this component reacts very rapidly with H_2O to form H_2S .

Fig. 2 shows the relative change of the catalytic

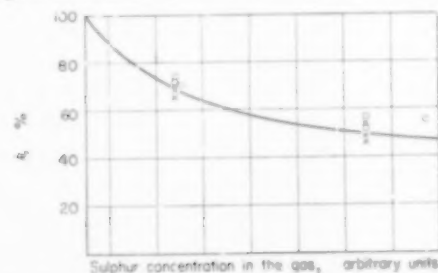


FIG. 2. The catalytic activity of the iron oxide catalyst as a function of the H_2S concentration.

○ 400 °C

× 345 °C

activity as a function of an increasing H_2S content.

PART II. THE DETERMINATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY FROM TECHNICAL DATA

II.1 The reactors

The conversion of water-gas is carried out in two consecutive adiabatic reactors. The feed gas is mixed with 1-2 volumes of steam and passes through the reactors from top to bottom. In the first reactor the main part of the CO reacts and the gas approximately reaches equilibrium at the increased outlet temperature. The gas mixture is then cooled and in the second reactor the gas mixture approaches the more favourable equilibrium at the lower temperature.

In the first reactor vertical tubes are present in which a thermo-couple can be inserted, thus making it possible to measure the vertical temperature profile at different places in the bed. In Figs. 3 and 4 two of these profiles are given.

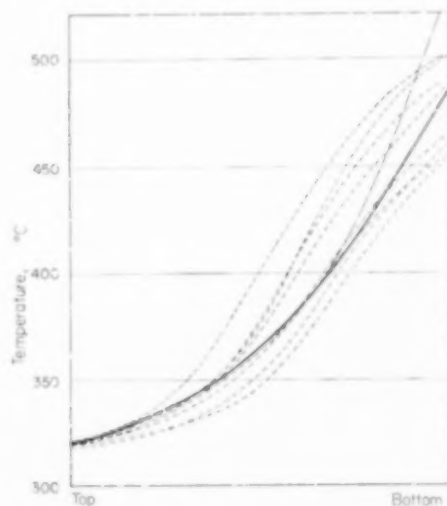


FIG. 3. Temperature profile in first reactor (at the beginning of a working period).

— — — measured
— — — calculated

It is obvious that under strictly adiabatic conditions these experimental temperature profiles provide sufficient information to calculate the catalytic activity, if all the factors influencing it are known.

In the second reactor only the temperature over and underneath the catalyst bed is measured. Since

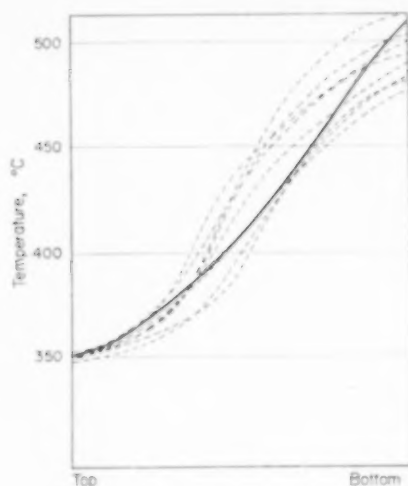


Fig. 4. Temperature profile in first reactor (after a working period of several years).

— — — measured
——— calculated

these temperatures do not differ by more than 38 °C, it is possible to determine the first-order reaction rate constant at the average temperature directly from the decrease of the CO concentration in the gas.

11.2 Reliability of the temperature profiles measured

Different factors may lead to errors in the temperature measurement in the technical reactor:

(a) The heat conductivity of the thermo-couple tube may cause the temperature differences over the length of the tube to decrease.

This effect can be estimated from the heat balance for the amount of heat flowing to the tube from the gas and the amount escaping to colder places in the tube. It can be shown that

$$\Delta t = t_{\text{gas}} - t_{\text{tube}} = - \frac{\phi_u^2 - \phi_i^2}{4\phi_u} \frac{\lambda}{k_w} \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad (3)$$

ϕ_u = outer diameter of the tube

ϕ_i = inner diameter of the tube

λ = heat conductivity of the tube material

k_w = heat transfer coefficient to tube surface.

When this formula is applied to the conditions present in the reactor under consideration, it is found that the maximum temperature difference amounts to 0.6 °C, which may be neglected.

(b) The temperature of the catalyst particles may be higher than the gas temperature, because of the exothermic chemical reaction.

This effect was estimated along the same lines as adhered to for the laboratory experiments. For the conditions in the technical reactor the results indicated in Table 2 were obtained.

Table 2. Influence of Mass and Heat Transfer

Temperature (°C)	k_{eff}/k_m	$T_{\text{part}} - T_{\text{gas}}$ (°C)
400	0.010	1.4
450	0.025	2.2
500	0.053*	2.1

*This result is contradictory to the conclusions of BORTOLINI [12], who says that external transport is exclusively rate-determining for the water-gas shift reaction at 500 °C. In our opinion, however, the insufficient temperature control in his experiments accounts for this contradiction.

Thus it may be concluded that the resulting temperature differences are of no importance, and furthermore that external transport has no considerable influence on the reaction rate for temperatures below 450 °C.

(c) The thermo-couple tube has a disturbing effect on the packing of the catalyst particles; i.e. there may be a larger gas velocity and consequently a lower conversion rate and a smaller temperature gradient around the tubes.

This effect cannot be estimated accurately, but if it were serious it should be found that the temperature measured at the bottom of the bed did not agree with the temperature at the outlet of the reactor, as is actually the case. Moreover, the total temperature increase measured in the tube is in accordance with the temperature calculated on the basis of the total conversion in the gas, the heat of reaction and the specific heat of the gas-mixture. The temperature profiles given in Figs. 3 and 4 show that the different thermo-couples do not indicate a homogeneous temperature in the catalyst layers. We are inclined to ascribe the observed differences to random inhomogeneities in catalytic activity or in the porosity of the bed.

II.3 Quantitative analysis of the temperature profile in the first reactor

The rate constant k of the catalyst layer at a depth x in the bed can be calculated from the slopes of the temperature profiles and temperatures and partial pressures at the inlet (--- i) and at the outlet (--- f) of the reactor.

The rate of the reaction can be expressed as:

$$\frac{k}{V_i}(p_{\text{CO}_x} - p_{\text{CO}_{eq}}) = -\frac{dp_{\text{CO}_x}}{dx} \quad (4)$$

From the adiabatic character of the reaction it follows that in the stationary state:

$$\frac{p_{\text{CO}_x} - p_{\text{CO}_f}}{p_{\text{CO}_i} - p_{\text{CO}_f}} = \frac{T_f - T_x}{T_f - T_i} \quad (5)$$

(assuming a constant specific heat of the gas-mixture, independent of temperature and degree of conversion), so that:

$$-\frac{dp_{\text{CO}_x}}{dx} = \frac{p_{\text{CO}_i} - p_{\text{CO}_f}}{T_f - T_i} \cdot \frac{dT_x}{dx} \quad (6)$$

From (4), (5) and (6) k can be calculated from the slope of the temperature profile and the reaction conditions.

dT_x/dx is determined from each temperature profile measured, and the mean value is used for the calculation.

This calculation can be performed for every point of the profiles but the accuracy is only satisfactory in the bending point. The temperatures of the bending points T_b differ only to a small extent, and the catalytic activity calculated can be ascribed to the mean temperature.

It is obvious that for the calculation of the first-order rate constant a correction must be introduced for internal diffusion. This correction is appreciable because of the large particle size. The effectiveness factor was calculated as described in Part I.

Secondly, allowance must be made for the fact that the sulphur content of the gas differs somewhat from the standard sulphur concentration used in laboratory experiments. With the help of the laboratory experiments represented in Fig. 2 the

Table 3. Results of the calculation of the catalytic activities from data obtained about the reactors I and II in the factory

Reactor I	T_B (°C)	k (h ⁻¹)	Effectiveness factor Eff	Residual activity due to sintering A	$k_{\text{corrected}}$ (h ⁻¹)
AI, at the beginning of a working period (Fig. 3)	401	4410	0.165	1.00	29000
AI, at the end of a working period (Fig. 4)	407	3750	0.250	0.48	33000

Reactor II	T_{av} (°C)	k (h ⁻¹)	Effectiveness factor Eff	$k_{\text{corrected}}$ (h ⁻¹)
AIa } at the beginning	357	1440	0.355	4300
BII } of a working	365	1800	0.290	6600
AIIf } period	356	1750	0.320	7410

values of k were corrected for deviations from the standard sulphur percentage. Finally there is the gradual sintering of the catalyst under reaction conditions. Of the two examples to be given below the first was obtained shortly after the reactor had been refilled. Here the catalyst must have approximately the original activity. In the second example the catalyst had to be replaced shortly after the measurements. In the laboratory it was found that samples drawn from the centre of the reactor had a residual activity of about 38 per cent under standard conditions. To be able to compare the results of all calculations on the original activity level, the calculated value of k was multiplied by $1/0.38$. Table 3 gives the results.

II.4 Calculations of k from the second reactor

As mentioned above, no vertical thermo-couple tubes are present in the second reactor. As the temperature gradient is only small, it was decided to calculate k directly from the decrease of the CO content in the whole reactor.

The catalytic activity was calculated with the same formula used for the laboratory experiments: however, η_{eq} was calculated at the end temperature T_e , whereas the calculated value of k is ascribed to the mean temperature in the bed.

Obviously, the above-described corrections for internal diffusion and variations in the sulphur content are also introduced here.

As the temperatures are much lower than in the first reactor, the sintering effect was negligible. The results of these calculations are also given in Table 3.

II.5 Discussion

In Fig. 5 the results of laboratory experiments and those of the calculations from technical data of the first and second reactor are plotted together in one Arrhenius plot. It is clear that a good agreement exists.

From this agreement we are inclined to conclude that both the laboratory experiments and the method of calculation from the technical data are substantially correct and that the main factors governing the activity of the catalyst in an adiabatic water-gas shift reactor are:

- (1) the intrinsic activity of the catalyst at various temperatures; this may decrease slowly with time, due to sintering;
- (2) the retarding effect of the diffusion of CO in the catalyst pores, which decreases the efficiency to values of 50–5 per cent (at the low and at the high temperature side of the reactor respectively);
- (3) the reversible poisoning level, which depends on the actual sulphur content in the gas.

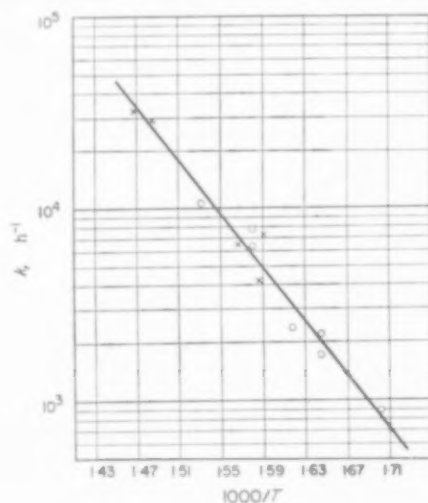


FIG. 5. Comparison of the catalytic activities.
 O activity measured in the laboratory
 X activity calculated from data about technical reactors

The results obtained so far have induced us to proceed also in the other direction, namely to try to calculate from laboratory data the temperature profiles (and consequently the hydrogen production in technical reactors working under different conditions). The results of these calculations will be discussed in the next section.

PART III. CALCULATION OF THE TEMPERATURE PROFILES AND THE HYDROGEN PRODUCTION IN THE REACTOR ON THE BASIS OF LABORATORY DATA

Firstly, we will calculate the temperature profile in the first reactor, using laboratory data and the composition and temperature of the feed gas. These results will be compared with the actual measured profiles. Secondly, we will calculate the

influence of variation of a few factors on the performance of the reactor.

III.1.1 Formulae used for the calculations

The rate of the chemical reaction at point x in the reactor is given by the following first-order expression:

$$-V_i \frac{dp_{CO}}{dx} = \text{Eff } A k_x \exp(-E/RT_x)(p_{CO_x} - p_{CO_{eq}}) \quad (7)$$

where V_i = the linear velocity at S.T.P. (cm h^{-1})
 p_{CO_x} and $p_{CO_{eq}}$ = the actual partial pressure and the partial pressure at equilibrium of CO at point x

A = sintering factor, see below

Defining y by $p_{CO_{eq}} = p_{CO_i} - y$, the equilibrium condition reads [10]:

$$K_{eq} = \frac{p_{CO_{eq}} p_{H_2O_{eq}}}{p_{CO_{2eq}} p_{H_{2eq}}} = \frac{(p_{CO_i} - y)(p_{H_2O_i} - y)}{(p_{CO_{2i}} + y)(p_{H_{2i}} + y)} \quad (8)$$

$$= 85.4 \exp\left(-\frac{9220}{RT_x}\right)$$

(where i stands for the inlet composition), from which y and thus $p_{CO_{eq}}$ can be calculated. The effectiveness Eff is given by the formulae:

$$\text{Eff} = \frac{3}{m} \left(\frac{1}{\tanh m} - \frac{1}{m} \right) \quad (\text{see Ref. [4]}) \quad (9a)$$

$$\text{where } m = \frac{\phi_p}{2} (A k' / D_{\text{eff}})^{1/2} \quad (9b)$$

The effective diffusion constant D_{eff, O_2} was measured with oxygen at room temperature [4], and D_{eff} under reaction conditions was calculated from

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{eff}, O_2} \sqrt{\frac{T_x M_{O_2}}{300 M_{CO}}}$$

assuming Knudsen diffusion. (M_{O_2} and M_{CO} are the molecular weights of oxygen and carbon monoxide respectively.)

With the aid of the heat balance, the temperature at point x can be calculated:

$$T_x = T_i + \frac{Q}{c_p} \cdot \frac{p_{CO_i} - p_{CO_x}}{P} \quad (10)$$

In the application of this formula, the temperature dependence of Q and of c_p has been taken into account.

The factor A , which accounts for the degree of sintering of the catalyst, is a function of temperature and age of the catalyst. As remarked earlier it appears from laboratory investigations that after a working period of many years the activity of the whole bed has decreased to a considerable extent.

It was found that the accessible surface area decreases proportionally. For samples which had been used in the temperature range of 510–550 °C the loss of activity agrees well with the findings of HOOCHSAGEN and ZWIETERING [11] in laboratory experiments, but for samples which had been used at lower temperatures the actual loss of activity appeared to be larger than predicted by the formula given by these authors. Therefore, in estimating the residual activity at lower temperatures, after a working period of a few months, this activity was assumed to be lower than predicted by this formula. Fig. 6 shows the values of A found after several years from analysis of the discarded catalyst and the values of A after a few months as a function of temperature.

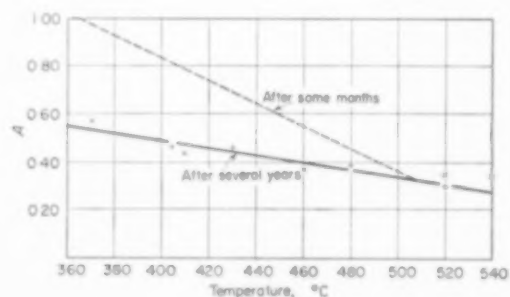


FIG. 6. Decrease in activity of the catalyst by sintering.

In formulae:

After a few months from the start of the working period:*

$$A = 1 - (T_x - 638)4.76 \times 10^{-3}$$

*In Part II we did not take into account the sintering for our calculation of k in the "fresh" reactor at the bending point of the temperature profile. From the small degree of sintering at this temperature (400°) it appears that the conclusions drawn there are not affected.

At the end of a working period

$$A = 1 - (T_x - 349)1.55 \times 10^{-3}$$

III.2 Results

Using all available information, as expressed by the functions given above, the values of T_x and p_{CO_x} can be calculated as a function of the bed depth x . This has been done with the help of a computer. It appears that steps of 1 cm were small enough to obtain the accuracy required.

In Figs. 3 and 4 the calculated profiles have been drawn as solid lines. It appears that the calculated curves lie well within the profiles measured in the reactors, and the hydrogen production calculated also agrees with that found in practice. If we should not take into account the effect of sintering in the case indicated in Fig. 3, the calculated curve rises to excessively high temperatures (dotted line).

Although a rough agreement between calculated and experimental temperature profiles is found, closer inspection shows that there is a considerable discrepancy. The slopes of the two calculated curves decrease too little at the higher temperatures. This fact requires further investigation.

III.3 Influence of different factors on the performance of the reactor

The agreement found so far between calculated and experimental hydrogen production of the first reactor induced us to calculate the influence of different factors on the behaviour of this reactor, use being made of the formulae given.

Fig. 7 shows the influence of the inlet temperature T_i . As is already known from practical experience, small changes in T_i are of great influence on the value of T_f and on the amount of CO converted. (In this figure the final CO content present in the outlet gas after condensation of the steam is also given.)

Fig. 8 shows the effect of increasing activity of the catalyst because of a lower sulphur content. A better removal of sulphur compounds from the feed gas increases the performance of the reactor considerably. Finally, the influence of the particle size of the catalyst was calculated, since it appeared

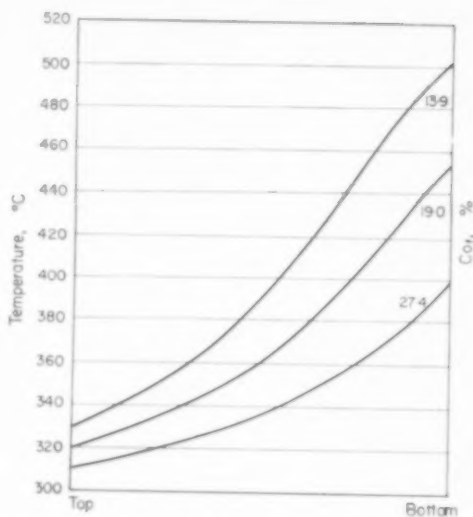


FIG. 7. Influence of inlet temperature on the temperature profile.

from the original calculations that the effectiveness under normal conditions amounts to 50 per cent at the lower temperatures and decreases to 5 per cent at the higher temperatures. When the particle diameter is decreased to 0.7, 0.6 and 0.5 times the original respective values, a much

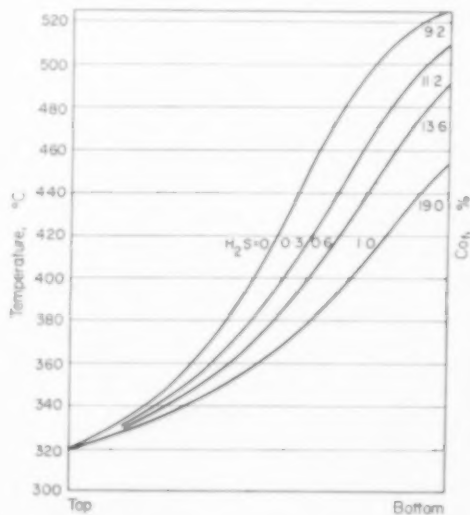


FIG. 8. Influence of sulphur concentration on the behaviour of the converter (concentration of H_2S in arbitrary units).

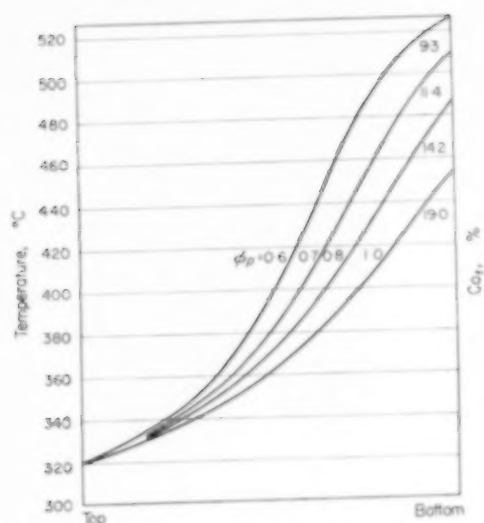


FIG. 9. Influence of particle size on the behaviour of the convertor (ϕ_p in arbitrary units).

larger conversion is obtained. (See Fig. 9.) These examples demonstrate that it is possible with the information available from laboratory experiments to estimate the influence of various reaction conditions on the performance of the reactor.

Acknowledgment—The experiments in the laboratory have been carried out by Mr. J. G. H. Maessen. Thanks are

due to Dr. R. Nottrot who carried out the programming for the computer (Bull type γ —E.T.). The author is much indebted to Dr. C. van Heerden and Mr. P. Zwietering for valuable discussions.

NOTATION

A	= sintering factor	
c_p	= specific heat of gas-stream mixture	$\text{cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
D_{eff}	= effective diffusion constant in the tablet	$\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
E	= activation energy	cal mol^{-1}
Eff	= effectiveness coefficient	
k	= first-order rate constant	h^{-1}
k'	= first-order rate constant, calculated on true tablet volume	sec^{-1}
k_{eff}	= experimental effective rate constant	sec^{-1}
k_m	= mass transfer coefficient	sec^{-1}
k_w	= heat transfer coefficient	$\text{cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
m	= Thiele modulus	
p_x	= partial pressure of component x	atm
P	= total pressure	atm
Q	= reaction heat	cal mol^{-1}
R	= gas constant	$1.986 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
T	= Temperature	
V_t	= gas velocity, calculated at N.T.P.	cm h^{-1}
V_s	= space velocity, gas volume N.T.P./h. bed volume	h^{-1}
x	= depth in the reactor bed	cm
λ	= heat conductivity	$\text{cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
η	= degree of conversion	
η_{eq}	= degree of conversion at equilibrium	
Φ_p	= particle diameter	cm
--- i	refers to the inlet of the reactor	
--- f	refers to the outlet of the reactor	

REFERENCES

- [1] HOGGEN O. A. and WATSON K. M. *Chemical Process Principles Part III*. John Wiley, New York 1949.
- [2] WICKE E. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **8** 61.
- [3] STELLING O. and VON KRUSENSTIERNA O. *Acta Chem. Scand.* 1958 **12** 1095.
- [4] HOOGSCHAGEN J. *Industr. Engng. Chem.*, 1955 **47** 906.
- [5] BOKHOVEN C. and HOOGSCHAGEN J. *J. Chem. Phys.* 1953 **21** 159.
- [6] VAN HEERDEN C. and NOREL P. To be published.
- [7] ZWIETERING P. in *The Structure and Properties of Porous Materials* (Edited by EVERETT D. H. and STONE F. S.) p. 287. Butterworths, London 1958.
- [8] ATWOOD K., ARNOLD M. R. and APPEL E. G. *Industr. Engng. Chem.* 1930 **22** 1091.
- [9] HEINZE H. and RIENÄCKER G. *J. Prakt. Chem.* 1958 **6** 315.
- [10] GEYER E. W. and BRUGES E. A. *Tables of Properties of Gases*. Longmans, Green, London 1948.
- [11] HOOGSCHAGEN J. and ZWIETERING P. *J. Chem. Phys.* 1953 **21** 2224.
- [12] BORTOLINI P. *Chem. Engng. Sci.* 1958 **9** 135.

DISCUSSION

Dr. HAMMER: Sie haben für ihre Rechnung eine besonders einfache Geschwindigkeitsgleichung für die Wassergaskonvertierung benutzt, die sicher nur näherungsweise gilt.

Ich wäre ihnen für eine kurze Diskussion darüber dankbar, ob die bisher veröffentlichten detaillierteren Geschwindigkeitsgleichungen praktische Bedeutung für die Reaktor-dimensionierung erlangt haben.

Dr. MARS: Von den Beziehungen, die einen komplizierteren kinetischen Zusammenhang voraussetzen als die Relation erster Ordnung, wurden bis jetzt keine zum Berechnen von technischen Reaktoren verwendet. Die Kinetik erster

Ordnung nur in einem Falle: Laupichler* berechnete aus der Umsetzung und Temperatur in einem technischen Reaktor die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Er vernachlässigte innere Diffusion und Sinterung. Über den Einfluss von Wasserstoff, Kohlensäure und Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit gibt es in der Literatur keine Einstimmigkeit. Da bekannt ist, dass diese Einflüsse meistens gering sind, scheint es empfehlenswert, sich in technischen Berechnungen (bei denen man sich sowieso genötigt sieht annähernde Werte anzunehmen) auf die genannte einfache Kinetik zu beschränken.

Industr. Engng. Chem.* 1938 **30 578

VOL.
14
1961

SESSION L
CLOSING SESSION

Chairman : Prof. Dr. Ir. J. C. VLUGTER

Secretary : Ir. D. Th. A. HUIBERS

OL.
14
961

VOL.
14
1961

Final considerations and review of the Symposium

D. W. VAN KREVELEN

Mr. Chairman, Ladies and Gentlemen,

It is a great honour for me to comply with the request made by the Symposium Committee to give some concluding considerations and a summing-up of the present situation in Chemical Reaction Engineering.

At the first Symposium on Chemical Reaction Engineering, held in this same place three years ago, I had the pleasure of reading one of the introductory papers. The systematics and terminology of this working field, presented in that lecture under the title "Micro- and Macro-Kinetics" appear to have met with a response from many colleagues. I therefore should like to take the pattern then given for the starting-point of my considerations.

At the present symposium the special character of Chemical Reaction Engineering has again become quite evident. The field is composed of *elements* of physical technology and chemical reaction-kinetics, but it is especially the *interaction* of the physical and chemical factors in the chemical reactors, which gives this working field its own style. This is illustrated by Table I. Incidentally it may be remarked that this scheme shows once more that the much-discussed concept "unit process" is a purely chemical concept, in contrast with "unit operation," which is a true engineering concept.

Table I

Chemical Engineering Science	
Physical Aspects	Chemical Aspects
Rate of Physical Change as such	Rate of Chemical Change as such
(= Process Engineering Fundamentals)	(= Chemical Kinetics = Micro-Kinetics)
Classification : Unit Operation Concept	Classification : Unit Process Concept

Chemical Reaction Engineering
Rate of Chemical Conversion on a Macro-Scale (Interplay of Physical and Chemical Factors = Macro-Kinetics).

This symposium was opened with two lectures of a more general character. Professor Rietema spoke about "The rôle of Chemical Reaction Engineering in process research and process development," giving a picture of ideal and reality, or, rather, the ideal of reality.

Professor Küchler then gave an analysis of the methods of micro- and macro-kinetics, with special regard to increasing the reaction-yield. With the aid of a few tables I will now demonstrate again the points of *analogy* and of *difference* between the field of macro- and micro-kinetics. Table 2 gives the different aspects of this comparison.

Table 2

Micro- and Macro-Kinetics
Normative Laws
Analysis of Phenomena
Models
Basic Factors in Application Problems

Normative laws

First there are the *normative laws* (Table 3) viz : in micro-kinetics the laws of chemical thermodynamics, in macro-kinetics the well-known continuity equations of matter-, energy- and momentum-transport. From the latter the system of dimensionless characteristic quantities can be directly derived. At this symposium only passing reference was made to this first aspect, from which it might be concluded that it is no longer a "development field."

Table 3. Normative Laws

In Micro-Kinetics	Additional in Macro-Kinetics
Laws of Chemical Thermodynamics	Laws of conservation of matter, energy and momentum (in form of continuity equations)
System of thermodynamic quantities	System of dimensionless groups

Analysis of phenomena

Further there is the *analysis of phenomena* (Table 4), where we have to do with the fundamental factors determining the mechanisms. In micro-kinetics these are especially the reaction mechanism and the molecular transport mechanisms; in macro-kinetics there are the additional factors of macro transport mechanisms and distribution functions of residence time and dispersion, while the occurrence of a reaction "front" can be the resultant of the co-operating factors.

At the present congress this Analysis of Phenomena formed the subject of a number of highly interesting contributions, the conclusions of which will be briefly summarized.

Table 4. Analysis of Phenomena

<i>In Micro-Kinetics</i>	<i>Additional in Macro-Kinetics</i>
1. <i>Reaction mechanism</i> (molecular, radical, ionic) (a) elementary steps with transition states (b) individual overall reaction (c) type of simultaneous reactions 2. <i>Molecular transport mechanism</i> (Brown and Knudson diffusion, surface migration) 3. <i>Absorption and Adsorption phenomena</i> 4. <i>Nucleation phenomena</i>	1. <i>Macro-transport mechanism</i> (convection, eddy, diffusion, turbulence) (a) smallest ("dispersion") scale (b) packing scale (c) reactor scale 2. <i>Residence time distribution</i> 3. <i>Dispersion size distribution</i> 4. <i>Reaction fronts</i> (e.g. flames)

Gas-liquid reactions

The classical reaction in gas absorption studies is the absorption of carbon dioxide in caustic soda solutions. Mass transfer into the liquid combined with a fast chemical reaction between CO_2 and OH^- has been proved to be the rate-determining step; it has been reconfirmed in Jaymond's paper that the experimental data are in agreement with theory, as long as Reynolds numbers are low.

A mechanism, once considered as a very complicated one, is now certainly one of the best investigated, viz. the absorption of nitrogen dioxide in water. The work of Denbigh, Pigford and Kramers must be mentioned here. As shown in the paper of KRAMERS and co-workers, the process is determined by a diffusional transfer of the equilibrium mixture $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ in the gas phase, followed by preferential dissolution of N_2O_4 in the aqueous phase, where the diffusional transfer is combined with a fairly rapid first order reaction between N_2O_4 and water. The absolute value of the real reaction rate constant is still doubtful.

However, as soon as NO is present, the picture may become more complicated. ANDREW and HANSON showed that at low gas concentrations the absorption mechanism is dependent on the NO/NO_2 ratio in the gas phase. When this ratio is high, the predominant mechanism may be the absorption of HNO_2 , followed by its homogeneous liquid phase decomposition; when the ratio is low, the determining step may be the rate of solution of NO_2 .

Gas-solid reactions

Combustion and gasification of carbon had been studied extensively during the past fifteen years.

VAN DER HELD, in his paper, showed that at high temperatures oxygen cannot reach the surface; a thin reaction zone (burning of CO) exists inside the laminary boundary layer, which delivers the heat for the endothermic gasification of carbon. At much lower temperatures (800 °C) the reaction zone is bounded by the carbon surface. Oxygen reaches this surface and there is not, or hardly, a temperature maximum

in the gas. The discussion showed that even for this relatively simple relation the conceptions of the mechanism are not yet in full agreement.

Schuyt and Schwalb investigated the catalytic SO_2 -conversion under the practical conditions of high conversion. They pretend that film and pore-diffusion of oxygen may, even at these high conversions, affect the reaction rate. The discussion revealed that other experts have a markedly different opinion.

Liquid-liquid reactions

VIALARD proved that alkaline ester hydrolysis is determined by a physical dissolution process of the ester, followed by an essentially homogeneous reaction mechanism in the aqueous phase. With a sufficient degree of dispersion the reaction may even become independent of the interfacial area. The old conception (by Treub) of a reaction at the interfacial surface is considered obsolete.

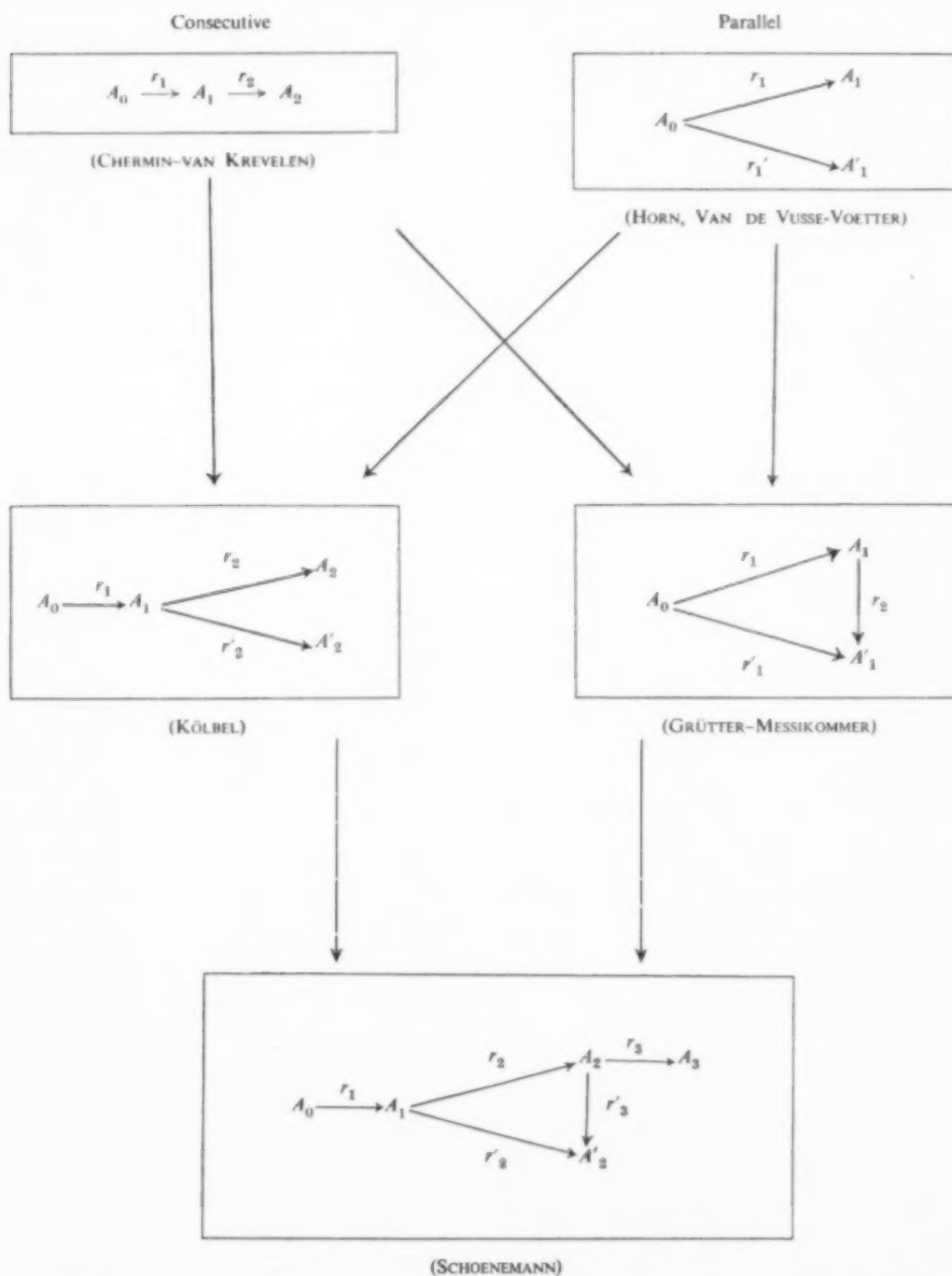
Liquid-solid reactions

An example of a liquid-solid reaction was studied by TERJESEN and co-workers, viz. the dissolution of calcite by aqueous carbon dioxide; metal ions act as inhibitors and their effectiveness as inhibitors increases with decreasing solubilities of the corresponding metal carbonates. It is suggested that the adsorbed inhibitors increase the surface concentration of the carbonate ion and thereby accelerate the reverse reaction. A weakness of the theory is the assumption that the adsorptions of calcium and inhibitor ions are independent of each other.

Table 5. Models

<i>In Micro-Kinetics</i>	<i>Additional in Macro-Kinetics</i>
Kinetic Models	Residence Time Distribution Models
Simulation Models	Phase Transfer Models

Table 6. Kinetic Models



Models

I now come to the next aspect, a survey of which is presented by Table 5: the models used for describing the technological processes which are too complicated as such. These models may be subdivided into the *mathematical-kinetic models* from the field of micro-kinetics - which can easily be translated into electronic simulation-models, and into the *physical models* for describing residence time distribution and phase transfer.

The *kinetic models* have played an important part at this congress. Table 6 gives a summary of the models discussed.

Yield and selectivity of the simplest consecutive reactions were discussed by CHERMIN and VAN KREVELEN. They proved that the yield of an intermediate product is determined by the ratio r_1/r_2 , which again depends on the differences in the order (n) and on differences in the activation energies (E) of the consecutive reactions r_1 and r_2 .

To obtain high yields the temperature should be as low as possible in the case where $E_1 < E_2$, and as high as possible in the reverse case; the pressure should be as low as possible in the case where $n_1 < n_2$ and conversely.

Selectivity and optimization of the simplest parallel reactions model were treated by HORN and by VAN DE VUSSE and VOETTER. The latter authors proved that in the case where r_1 is a first order and r_2 is a second order process, optimum selectivity at high conversion is obtained in the so-called cross-stream reactor, in which the concentration of A_0 is kept constant in the entire reactor; then also the yield is optimum. At low conversion the yield may be increased at the expense of selectivity; since tube reactions always give the highest conversion, they will also give the highest yield in this case.

A somewhat more complex reaction type is the one discussed by KÖLBEL and co-workers in relation to their work on the catalytic reaction of CO with water vapour. Here r_1 is the intermediate hydrogen formation, r_2 the desired conversion to higher hydrocarbon, r_3 the undesired conversion to methane. In this case it appeared desirable to level out the intermediate maximum of hydrogen partial pressure, observed in fixed bed studies, in order to suppress the undesired methane formation. This was achieved with remarkable success in a gas bubble column with suspended catalyst (slurry reactor) due to the high back-mixing effect in the suspension. In this way the concentration of adsorbed hydrogen on the catalyst particles is kept on a desired low level.

So in consecutive reactions in which the *intermediate* product is the desired one, the ideal tube reactor is the optimum; if, however, an end-product is desired, there may be cases where a mixed reactor is preferable.

Another combination of consecutive and parallel reactions was discussed at our symposium, viz. in the paper presented by GRÜTTER and MESSIKOMMER, relating to the preparation of naphthoquinone. This kinetic model seems to be of great practical importance. DE BOER and VAN DER BORG, as well as DAMMERS in his discussion remarks at this symposium, demonstrated that, from this model, the WATERMAN-WEBER hyperbola in the selectivity-diagram can be derived.

The most complicated reaction model was that of SCHOENEMANN, the model for the formation of furfural from xylose. In a particularly fine way Schoenemann demonstrated how this model can serve for interpreting experiments on the one hand, and for calculating an installation, on the other.

We now come to the so-called *physical models*. Those for the residence time distribution are presented by Table 7 and form the subject of the very interesting survey given by HOFMANN in his paper.

Table 7. Residence time distribution models.

A. Ideal limiting cases	
1. Ideal piston flow tube reactor	
2. Perfectly mixed reactor	
B. Models of non-ideal cases	
Empty Reactor	Packed Reactor
1. TAYLOR model (superposed axial diffusion)	1'. Diffusion model
2. MACMULLIN-WEBER model (Parallel piston flow streams with residence time spectrum)	2'. Channel model (TURNER)
3. KRAMERS model (mixing elements in series)	3'. Cell model (KRAMERS-ALBERDA)

All these models lend themselves to an exact mathematical treatment; in its turn, a comparison between the experimental results and the formulae holding for the models lends itself to an interpretation of the degree of mixing in the reactor.

At the last congress Danckwerts and Kramers devoted interesting considerations to the influence of the mixing action on the reaction yield. At the present congress this aspect has received only casual attention.

A paper dealing with purely physical aspects is that of ASBJØRNSEN, who investigated residence time distribution in a film reactor by the frequency response method. It was proved that deviations from laminar theory are mainly caused by the ripples on the air-water interface. When surface active agents are added in a sufficient concentration, the ripples practically disappear, and the distribution function approaches closely to a purely laminar film distribution, even up to a Reynolds number of about 1600. To describe the disturbances a double layer flow model is introduced with an outer turbulent layer superimposed on an inner laminar layer. An interesting discussion remark was made by VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, who showed that a parameter may be derived characterizing, by a simple number, a reactor with an arbitrary residence time distribution, without using a model.

Final considerations and review of the symposium

Table 8. Phase transfer models

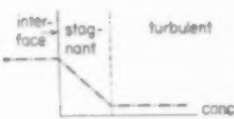
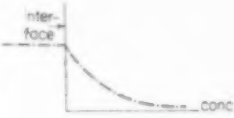
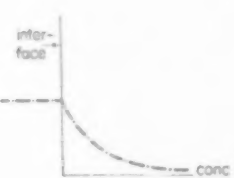
1. <i>Film model</i> (WHITMAN-LEWIS) Diffusive passage through stagnant layer	
2. <i>Penetration model</i> (HIGBIE) Diffusive penetration in quasi-infinite layer	
3. <i>Surface renewal models</i> Transient penetration into volume element and convective interchange of volume elements (a) DANCKWERTS model Diffusive penetration. Statistical surface renewal (b) KISHINEVSKY model Eddy diffusive penetration. Non-statistical surface renewal	

Table 9. Basic factors in application problems

<i>In Micro-Kinetics</i>	<i>Additional in Macro-Kinetics</i>
A. Design and Scaling up	
Reaction velocity equation	Overall kinetic equation and correlations of dimensionless groups
B. Selectivity and optimization	
Temperature dependence of individual reactions	Degree of mixing
Nature of catalysts and inhibitors	Efficiency of contact
	Texture of solids
C. Stability	
Interrelation of reaction and activation enthalpy	Feed back of heat and matter

Also the models of phase-transfer (Table 8), which for a few years aroused so much interest, were hardly discussed this time. Only in JAYMOND's paper we found a survey of the models. KRAMERS' paper formed a fine example of a case where exact application of the penetration model is possible, but in many cases the film theory is still applied on account of its great simplicity of mathematical treatment.

Basic factors in application problems

Finally I come to the last aspect of my considerations, viz. the problems of application. A survey is given in Table 9. The problems of design, optimization, and reactor stability will now be considered, in this order.

Design and scaling up. A number of papers dealt with the application of macro-kinetics on certain practical problems.

- (a) *Watergas shift reactor.* MARS used kinetic data from laboratory experiments (data on intrinsic activity, sintering, pore size, and poisoning of the catalyst) to calculate the temperature profile in an adiabatic watergas shift reactor. A reasonable agreement with the experimental temperature profile was found, although discrepancies remain.
- (b) *Coke gasification in the Blast Furnace, Cupola and Lime Kiln.* HEDDEN showed on the basis of micro- and macro-kinetic data that use of coke with a low reactivity in the blast furnace results in a longer indirect reduction zone and a smaller coke consumption. On the other hand a reactive iron ore is recommendable. Pore structure of coke is of little influence in the blast furnace. In the Cupola the size of the coke is highly important. Low reactivity and low porosity are recommendable. Also in lime kilns a low reactivity is useful together with a homogeneous size distribution. Only for processes where the inflammation plays an important part, the reactivity should be high.
- (c) *Sweetening process.* GROOTHUIS analysed the Shell air-solulizer sweetening process and concluded that even at a stirring energy as high as 5 hp/m^3 the overall rate of conversion is still limited by the rate of oxygen transfer.
- (d) *Ion exchangers.* BECKER-BOOST analysed the design method for ion exchangers on the basis of simple kinetic data.
- (e) *Furfural manufacture.* SCHOENEMANN, in his very interesting paper, developed the design of a practical process from its basic kinetic data.
- (f) *Cyclohexane oxidation.* The paper by STEEMAN and co-workers is like a warning: their development in process design shows little agreement with the idealized method of process development. In this case a kinetic model was not available, and only indications for the design of a technical installation could be derived from laboratory and pilot plant experiments.

Optimization and Selectivity. DENBIGH treated the general problem of optimum reactor design and introduced the procedure of maximization of rectangles. He showed that the concept of instantaneous yield is valuable and provides the logical connection between the overall yields obtainable by the different types of process. It was shown that the yield in the continuous stirred tank reactor may be either greater or less than the batchwise or tubular process yields, according to circumstances. Experimentally determined instantaneous yield curves may be of great help in design, even when the kinetics and mechanism of a reaction are still unknown.

The paper of GRÜTTER and MESSIKOMMER was an attempt to treat the continuous reactor system from a unified point of view using a matrices formulation. The optimization of an isothermal N-stage cascade of stirred tank reactors was dealt with by using the theory of dynamic programming developed by Bellmann.

The old problem of the optimum temperature and concentration profile in continuous reaction was treated in a more general way (dimensionless form) than hitherto by HORN. Solution of the differential equations by means of a formula is only possible in simpler cases; the numerical methods of solution for more complex problems were discussed.

The analogous problem of optimum pressure and concentration gradients was treated by VAN DE VUSSE and VOETTER. The effect of a pressure gradient proves to be of interest in equilibrium gas reactions where the number of moles increases. It appears that the optimum pressure is roughly proportional to the local reactant concentration. By pressure optimization it is possible to economize on the reactor volume by a factor two or three.

TRAMBOUZE discussed the optimization of the ratio between the phase volumes in heterogeneous liquid-liquid processes. This ratio appears to be a parameter which may be varied to increase the production of the reactor.

Stability. HOFTYZER and ZWIETERING applied Amundson's methods on reactor stability to the high pressure ethylene polymerisation, an initiated chain reaction. As a model they used an ideally mixed reactor. The only difference with the equations for a non-initiated reactor is in the terms containing the exponential form. Dimensionless quantities were derived and two stability criteria were found, which could be expressed in steady state quantities. It was shown that as many as five different steady states can be imagined for some entry conditions and that under normal working conditions such a reactor is essentially unstable.

Deductions could be made about the control system processing in order to obtain stability.

This brings us to the end of our survey. We have seen that during this symposium many aspects of the field of chemical reaction engineering were considered and discussed.

In a number of papers (Chermin, van de Vusse-Voetter, Horn, Grütter-Messikommer, Youle, Mars) the computer has played a part, a part which may be expected to become increasingly important.

Some papers gave a sort of philosophy: Youle expressed

Final consideration and review of the symposium

an almost unlimited confidence in simulation models and their significance, whereas Le Goff and Letort pointed to the considerable interdependence of the various determining factors, a consideration which urges the need of observing great modesty in regard to possibilities and impossibilities. It was a pity, that these two lectures were given in parallel sessions.

With respect to some papers mention may be made of the greater perfection of mathematical formulation (Grütter-Messikommer, Horn, Denbigh). On the other hand, Van Heerden, during the discussion, warned against an over-estimation of the possibilities of far-reaching mathematical

technologies, in view of the limited information on the basic kinetic dates of any reaction.

This symposium has not supplied us *fundamentally new* insights (such as were gained in the past years in respect of the theory of the mechanism of phase-transfer, the concept of reactor stability, etc.). On the other hand it has delivered the material to confirm assumptions or theories which so far had not been proved sufficiently, and it has brought a number of interesting applications of the theory of practical problems.

I am convinced that this symposium too, will prove to be a new land mark in the development of this young science of Chemical Reaction Engineering.

Closing Address

J. C. VLUGTER

Ladies and Gentlemen,

Coming to the end of the 2nd European Symposium on Chemical Reaction Engineering I have the honour, the pleasure and the duty to thank – on behalf of the Executive Committee of the European Federation of Chemical Engineering and of the Councils of "het Koninklijk Instituut van Ingenieurs" (Royal Institute of Engineers) and "de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging" (the Royal Chemical Society of the Netherlands) – all those who have contributed actively to the symposium.

In his opening words Professor Kramers compared the conference hall to a chemical reactor and you all to the reactor components. He expressed the hope that the result of the symposium would be a very high yield and that everyone would benefit by the results, namely, an improved selectivity in future scientific work. I come to the conclusion that the yield was very high indeed, thanks to the proper design of the symposium reactor. I hope you all agree when I make the symposium committee (Professor Kramers, Dr. Revallier, Professor Rietema, Mr. Hoftyzer and Mr. Hardebol) responsible for this excellent design.

The concentration of the various components was kept fairly constant throughout the three days of residence time. There was some leakage at the top of the reactor, but a well-designed reflux condenser (the entrance hall) with a most efficient operator in the form of Mr. Berkx (and his co-workers on the operating panel) who kept the softly boiling reactor system well under control. Speaking of this process control of the symposium reactor I would like to mention that this device had been in full operation already a long time before the actual three days' reaction took place. As Chairman of the first symposium of this kind I know from experience what the preparation and the execution of such a symposium mean to everyone who is involved in the organisation. I wish to thank again the Symposium Committee and Mr. Berkx most cordially for all the spade work they did during a full year. I think it also appropriate to thank the industries, particularly the managements of the Staatsmijnen and the Koninklijke/Shell Laboratories Amsterdam for their greatly appreciated support.

Looking inside the reactor we found that in spite of the extremely cold weather conditions (of which – I am very sorry to say – the ladies, during the excursions, suffered more than we did) the temperature was kept well under control at the bottom of the reactor as a result of the catalytic activity of the Chairmen and the reporters of the various sessions with their interpreters and of the adequate exothermic heat of reaction developed by the discussor

reactor components. I have observed with great satisfaction that contrary to the previous symposium a larger number of the younger constituents – obviously activated by the older ones – came into reaction. I feel, therefore, that the Chemical Reaction Engineering process, so far operated batchwise, can now easily be converted into a continuous one.

The result of the three days' reaction is a crude product that has to be worked up. The symposium committee with the help of the reporters will do this by bringing out the proceedings including the discussions within short. These proceedings will be distributed free of charge to all delegates of the symposium. I hope that the working group now existing within the framework of the European Federation will be able to effect a critical splitting-up of this crude product into a number of well-defined end-products and to evaluate the most important properties of these products, in the hope that all member societies of the Federation of Chemical Engineering will benefit by the outcome of these studies.

Meine Damen und Herren,

Soeben habe ich allen denjenigen, die am Wohlgelingen dieses Symposiums einen aktiven Anteil genommen haben, im Namen der Europäischen Föderation fuer Chemie-Ingenieur-Wesen und im Namen der zwei organisierenden Vereine unseren herzlichen Dank ausgesprochen. Ich möchte der Hoffnung Ausdruck geben, dass es der Europäischen Arbeitsgruppe fuer Chemische Reaktionstechnik gelingen wird, die Wege zur Weiterentwicklung dieses interessanten Gebietes der Chemie-Ingenieur-Technik anzugeben.

Mesdames et Messieurs,

Dans son discours d'ouverture, M. le Professeur Kramers a comparé la salle des conférences à un réacteur chimique et vous tous aux reactants. Continuant cette comparaison, je peux constater que, ces trois derniers jours, la réaction s'est déroulée avec un rendement élevé. Au nom de la Fédération Européenne du Génie Chimique et des deux Associations organisatrices aux Pays-Bas j'ai remercié de tout mon coeur tous ceux qui ont contribué activement à obtenir ces succès. Mes remerciements s'adressent tout particulièrement au Comité et au bureau du Symposium, ainsi qu'aux présidents et aux rapporteurs des différentes sections. J'ose espérer que vous serez d'accord avec mes conclusions.

Dans l'espoir que vos souvenirs de ce congrès seront des plus agréables et en vous souhaitant encore un très bon séjour dans notre pays, je déclare le deuxième Symposium sur le Génie des Reactions Chimiques fermé.

OL.
14
961

END